
ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

G. HENRICI-OLIVÉ,
S. OLIVÉ

COORDINATION AND CATALYSIS

VERLAG CHEMIE-WEINHEIM-NEW-YORK-1977

Г. ХЕНРИЦИ-ОЛИВЭ
С. ОЛИВЭ

КООРДИНАЦИЯ И КАТАЛИЗ

Перевод с английского
доктора хим. наук
С. Л. Давыдовой

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР"
МОСКВА
1980

УДК 541.49 + 542.97

Книга посвящена химии координационных соединений и катализу при помощи комплексов переходных металлов. В этой области встречаются интересы различных направлений — препаративной органической химии и химии высокомолекулярных соединений, химии элементорганических соединений и координационной химии, квантовой и бионеорганической химии.

Предназначена для научных работников перечисленных областей химии; может быть использована также как учебное и справочное пособие для студентов и преподавателей химических вузов.

Редакция литературы по химии

2603040000

X $\frac{20503\text{-}099}{041(01)\text{-}80}$ 99—80

Предисловие к русскому переводу

Данная книга представляет собой девятый том серии «Монографии по современной химии», издаваемой под общей редакцией Ганса Ф. Эбеля. Авторы девятого тома, супруги Оливэ́, хорошо известны работающим в области химии координационных соединений и катализа комплексами переходных металлов. И доктор Гизела Хенрици-Оливэ́, и профессор Сальвадор Оливэ́ работают в лабораториях фирмы «Монсанто». Они преподавали в Технологическом институте Цюриха и в Университете г. Майнца, участвовали во многих международных конференциях по катализу и по координационной химии и всегда выступали с интересными докладами.

Содержание монографии «Координация и катализ» свидетельствует о междисциплинарном характере области, в которой авторы проработали столько лет и результаты исследований в которой, как собственные, так и других ученых, они излагают в этом труде. В предисловии к английскому изданию авторы объясняют причины избранного ими построения книги. Первые две главы призваны напомнить читателю химию переходных металлов; последующие три посвящены теориям групп, поля лигандов и молекулярных орбиталей. Причем авторы, предвидя возможность той точки зрения, что эту часть книги можно было бы сократить, отослав читателя к соответствующим монографиям, подчеркивают в своем предисловии, что они используют эти теории для описания конкретных случаев взаимодействия атома металла и его лигандов с превращаемыми молекулами в определенном каталитическом акте.

Ключевой главой в монографии является седьмая глава «Общие аспекты катализа комплексами переходных металлов». Она отражает современные подходы к рассмотрению путей превращения органических субстратов под действием комплексных соединений, помогает читателю ориентироваться в необозримом море публикуемой в настоящее время литературы по гомогенному катализу.

Главы VIII—X ценны с других позиций: они дают возможность сразу охватить и современную точку зрения, и экспериментальные подробности каталитической реакции конкретного субстрата, будь то алкен, сопряженный диен или моноксид углерода. Более кратки по сравнению с предыдущими главы, посвященные процессам ак-

тивации молекулярного кислорода (гл. XI) и молекулярного азота (гл. XII); фрагментарность изложения в этих главах отмечают и сами авторы, но без них книга потеряла бы многое в плане широкого охвата всей темы.

Нам кажется очень полезным и облегчающим усвоение материала стремление авторов к постоянному сравнению механизмов различных процессов или, наоборот, разных механизмов одного и того же процесса, структуры изомерных продуктов определенной реакции и т. п. С этой целью на протяжении всей книги авторы постоянно ссылаются на другие главы, рисунки и уравнения.

Очень высокой оценки заслуживает приведенная в книге библиография. Помимо того что в конце каждой главы даны списки использованной литературы, авторами подобрана еще литература для дополнительного чтения, в основном обзорные работы ведущих в данной области ученых. В результате по каждому конкретному вопросу катализа комплексами переходных металлов читатель получает литературную подборку последних лет. При подготовке русского издания мы пытались только восполнить известный пробел в отношении работ советских исследователей.

Таким образом, обширная библиография (порядка 500 ссылок), широкий охват разнообразных каталитических реакций, обилие фактического материала по каждому процессу и высокий уровень его изложения — все это делает книгу Хенрици-Оливэ́ и Оливэ́ не только чрезвычайно полезным пособием и по каталитической и по координационной химии, но также еще и справочником для химиков многих специальностей, преподавателей вузов, студентов и аспирантов.

Монография супругов Оливэ́ о связи координации и катализа — очень интересная и полезная книга. Конечно, советскому читателю известны выпущенные издательством «Мир» монографии П. Бончева «Комплексообразование и каталитическая активность» (1975) и «Аспекты гомогенного катализа» под редакцией Р. Уго (1973), многочисленные публикации и обзоры Г. К. Борескова и Ю. И. Ермакова, И. Б. Берсукера, Ю. Н. Кукушкина и других исследователей в этой области. Но это нисколько не умаляет ценности данной книги, и мы надеемся, что она будет широко использована и теми читателями, для которых катализ комплексными соединениями — их повседневная работа, и теми, кто впервые решил ознакомиться с этой интересной областью химии.

В. Спицын
С. Давыдова

От авторов

В связи с публикацией русского перевода нашей книги мы пользуемся случаем, чтобы выразить глубокое удовлетворение самой возможностью установить контакты с русским читателем. Нам хорошо известен большой интерес советских исследователей к проблемам координации и катализа, равно как и смежных областей химии и физики; это находит свое отражение в работах известных ученых и целых научных школ. Именно поэтому мы надеемся, что с нашей книгой ознакомятся многие химики-исследователи и интересующиеся этими разделами студенты.

Мы выражаем сердечную благодарность академику В. И. Спицыну за его добрые слова в наш адрес. Особенно мы признательны переводчику книги доктору химических наук С. Л. Давыдовой, чьи широкие научные интересы и знание английского языка сделали ее участие в этой работе столь плодотворным.

Мы желаем русскому переводу нашей книги самого большого успеха.

Монсанто, Трайэнгл-Парк
Северная Каролина, США

Гизела Хенрици-Оливэ́
Сальвадор Оливэ́

Предисловие

В последнее десятилетие катализ при помощи координационных соединений переходных металлов превратился в подлинное средоточие различных направлений химии. Так, возможно, с позиции получения определенных продуктов реакции катализ наиболее важен для органического синтеза и химии высокомолекулярных соединений. Химия металлорганических соединений и координационная химия дают возможность выяснить строение каталитического активного центра с переходным металлом. Методы физической химии чрезвычайно важны для определения механизма каталитического процесса. И наконец, положения и расчетные данные квантовой химии помогают каталитику постигнуть характер взаимодействия катализатора и субстрата на молекулярном уровне. Особенно это касается катализа растворимыми комплексами переходных металлов (т. е. гомогенного катализа), не только играющего важную роль в основных промышленных и лабораторных процессах, таких, как гидроформилирование, гидрогенизация, димеризация, олигомеризация и полимеризация алкенов и т. п., но также необходимого и для понимания гетерогенных процессов, протекающих по значительно более сложным механизмам, и при моделировании некоторых природных ферментативных реакций. В данной книге рассмотрены именно такие комплексы переходных металлов определенной структуры и их использование в катализе органических реакций.

Нам кажется вполне уместным некоторое пояснение по поводу композиции предлагаемой вниманию читателя книги. Уже само заглавие книги «Координация и катализ» указывает на некое деление книги на две части. Характер проблем, стоящих на стыке нескольких областей химии, приводит к тому, что химик-практик, интересующийся определенной каталитической реакцией, часто недостаточно знаком с методами и специальными терминами, используемыми его коллегами в смежных областях. А такой недостаток знаний вызывает у него трудности при чтении литературы и может препятствовать плодотворному сотрудничеству различных заинтересованных групп. Первые шесть глав книги как раз и написаны для того, чтобы помочь преодолеть эти затруднения. В них приведены основные положения химии координационных соединений

в объеме, полезном и даже просто необходимом для работающего с комплексами переходных металлов. Давая эти теоретические положения, мы имели в виду, что для химика-практика важнее понимать значение информации, вытекающей из теоретических работ, чем научиться применять сложные математические расчеты к собственным данным.

Главы «Атомные орбитали» и «Ионы переходных металлов» освежат в памяти читателя его знания по атомной структуре с особым акцентом на d-орбиталях переходных металлов. Читатель, знакомый с основами квантовой химии, может бегло прочитать первые две главы; другим читателям эти главы, возможно, помогут заполнить какие-то пробелы в их знаниях в этой области. Информация, которая может быть известна читателю из других источников, дана в книге довольно поверхностно. Зато больше места уделено тем деталям, которые (по нашему собственному опыту) часто вызывают затруднения. Так, мы постарались ответить на некоторые элементарные вопросы. В чем состоит физический смысл «четырехлепесткового» изображения d-орбиталей, столь часто используемого химиками? Почему одна из d-орбиталей имеет отличную от других конфигурацию? Почему d-орбитали записывают как $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} и т. д.? Особое внимание уделено объяснению, как определять термы Рассела—Саундерса для данной d^n-конфигурации.

Следующие три главы в книге посвящены трем теориям, лежащим в основе всех теоретических и полутеоретических работ в этой области: теории групп, теории поля лигандов, теории молекулярных орбиталей. Большинство современных публикаций в данной области излагается в терминах какой-либо одной из этих теорий. Концепции теории групп представлены в нашей книге довольно прагматически — в прикладном плане. Перед подготовленным читателем следовало бы извиниться за отсутствие математической строгости, но ведь мы пытались использовать эту ценную теорию только в качестве инструмента; так, в частности, понимание теории поля лигандов чрезвычайно облегчается знанием основ теории групп. В свою очередь теория поля лигандов, учитывающая влияние лигандов на электронные уровни центрального иона переходного металла в комплексе, необходима читателю для понимания электронных спектров и магнитных свойств такого комплекса, а также для понимания его роли в катализе. Известно, что теория групп представляет собой один из элементов теории молекулярных орбиталей для комплексов переходных металлов, которая в нашей книге использована для описания всех влияний и последствий ковалентного связывания между центральным атомом металла и его лигандами.

В целом, всю первую часть книги мы стремились посвятить практическому приложению теорий, которое подчас теряется при более сложном изложении. И мы надеемся, что наше часто умышленное

упрощение будет стимулировать интересующегося читателя к знакомству с более сложным изложением, которое можно найти в работах, перечисленных в конце каждой главы. (В том случае, если приведено несколько источников на данную тему, они даны в списке по возрастающей степени сложности.)

Вторая часть книги начинается главой «Общие аспекты катализа комплексами переходных металлов»; в ней обсуждаются в свете закономерностей координационной химии современные представления (иногда только мнения) о протекании реакций, катализируемых переходными металлами. Нет сомнений, что эта область исследования находится еще в той стадии становления, когда появляются постоянно все новые и новые гипотезы и теории. При таких обстоятельствах легко может оказаться, что приводимые в данной главе представления невольно отражают точку зрения самих авторов.

Следующие главы книги, посвященные уже определенным каталитическим реакциям, написаны таким образом, чтобы по возможности свести к минимуму повторения в тексте. Так, хотя акцент и делается в основном на аспектах координационной химии, и в частности на превращениях координационной сферы переходного металла, все же разделение на главы проводится, скорее, по типу субстрата, нежели по типу металлсодержащего центра. Реакции алкенов, сопряженных диенов, моноксида углерода, молекулярных кислорода и азота обсуждаются каждая в отдельной главе. В первых трех из этих глав изложение строго ограничено собственно вопросами катализа, т. е. они написаны без обсуждения стехиометрических реакций лигандов в координационной сфере металла. В качестве иллюстраций нами использованы технически важные каталитические процессы. В последних двух главах в этом смысле пришлось допустить некоторые отклонения. Активация молекулярных кислорода и азота представляет собой процесс, протекающий при исключительно мягких условиях в живой природе, и чаще всего в присутствии металлсодержащих ферментов. Мы находимся еще в самом начале пути познания этих процессов и тем более копирования удивительных достижений природы.

В наши намерения не входило, да это и невозможно, упомянуть во второй части книги все публикации, касающиеся колоссальной области гомогенного катализа комплексами переходных металлов. Очень часто в работах последних лет указываются более старые оригинальные работы; и это учтено в обсуждаемом литературном материале. В конце последних глав предлагается перечень публикаций для дополнительного чтения; это главным образом обзорные работы, помогающие читателю расширить свои знания по конкретной каталитической реакции, рассматриваемой в данной главе. И здесь опять-таки был неизбежен некоторый субъективизм при подборке рекомендуемых работ.

И наконец, нам хотелось бы отметить, на какого именно читателя рассчитана данная книга. Исходя из нашей педагогической практики в Швейцарском федеральном технологическом институте и в университете г. Майнца, с одной стороны, мы полагаем, что книга рассчитана на студентов, желающих специализироваться в этой очень интересной области. С другой стороны, мы сделали все от нас зависящее, чтобы книга годилась и для тех, кто самостоятельно изучает эти проблемы, т. е. для тех, кто закончил высшее учебное заведение несколько лет назад и хочет просто быть в курсе современного положения дел в данной области. И последнее, но отнюдь не второстепенное — опытный химик-исследователь найдет в нашей книге достаточно удачно подобранную «компиляцию» из самых последних научных публикаций.

Гизела Хенрици-Оливэ
Сальвадор Оливэ

1. Введение

Катализ растворимыми комплексами переходных металлов привлекает внимание в последние десятилетия не только благодаря охвату множества новых химических реакций, но и в связи с колоссальными возможностями его практического использования, доказанными уже на многочисленных примерах. Началом его зарождения можно считать, пожалуй, 1938 г., когда Рёлен [1] использовал карбонил кобальта в качестве катализатора реакции получения альдегидов (оксо-синтез или гидроформилирование) путем взаимодействия алкенов с моноксидом углерода и водородом. Позже были открыты многочисленные гомогенные каталитические реакции и среди них такие важные, как окисление этилена до ацетальдегида на палладиевых комплексах (вакер-процесс) [2], карбонилирование метанола на соединениях родия [3], циклоолигомеризация сопряженных диенов на никеле [4], димеризация [5], олигомеризация [6] и полимеризация [7] алкенов в присутствии растворимых катализаторов Циглера.

С технологической точки зрения такое бурное развитие области явилось прямым следствием возросшей доступности алкенов, превратившихся после вытеснения угля природным газом и нефтью в главный источник сырья для химической промышленности. В сороковых годах текущего столетия ацетилен из угля, как высокореакционноспособный продукт, был все еще основным исходным сырьем для многих синтезов, особенно в Германии. Но постепенно ацетилен был вытеснен этиленом и другими алкенами, которые оказались более дешевым сырьем, однако потребовали применения более активных катализаторов (как бы в качестве компенсации их более низкой реакционной способности).

Дополнительным импульсом для развития области послужила общая тенденция к созданию более мягких условий реакции. Классические процессы с использованием гетерогенных металлоксидных или металлических катализаторов иногда называют «дорогими» процессами, имея в виду большие затраты на тонну производимого продукта. Эти затраты определяются высокими температурами и давлениями при довольно низкой, как следствие, селективности процесса. Кроме того, сравнительно низкие степени превращения исходных часто приводят к необходимости выделения продукта

реакции из сильно разбавленных смесей, а также рецикла непрореагировавшего реагента.

Гомогенные катализаторы, напротив, обычно работают при низких температурах и давлениях с высокой эффективностью и селективностью по продуктам реакции. Так, получение уксусного альдегида из этилена и кислорода по вакер-процессу проходит при температуре кипения воды и давлении всего 1 атм. Этот процесс вытеснил парофазное окисление этилового спирта при температурах 375—500°С. В качестве примера высокой селективности по продуктам реакции можно привести циклоолигомеризацию бутадиена, протекающую при 20° С и нормальном давлении либо до циклооктадиена, либо до циклододекатриена (в зависимости от незначительного изменения состава никелевого катализатора).

Следует особо подчеркнуть, что растворимые комплексы переходных металлов вовсе не призваны полностью вытеснить гетерогенные катализаторы типа оксидов металлов или самих металлов. Физическая прочность последних и легкая регенерируемость, напротив, гарантируют их использование в катализе и в будущем.

Интересно, что данные, полученные при исследовании растворимых каталитических систем, оказали существенное влияние на понимание гетерогенного катализа. Известно, что большинство твердых катализаторов имеют неопределенную стехиометрию; поскольку реакции протекают на границе газ—твердое тело, при гетерогенном катализе возникают разнообразные осложнения, такие, как влияние массопереноса на скорость катализируемой реакции, влияние объема пор катализатора и прочие. И вот работа с растворимыми комплексами внесла огромный вклад в понимание основных принципов катализа переходными металлами, общих как для гомогенного, так и для гетерогенного катализа. Процесс Фишера—Тропша, например, по получению углеводородов из моноксида углерода и водорода на гетерогенных кобальтовых или никелевых катализаторах (очень важный процесс при угольной сырьевой базе) был понят, хотя бы частично, только в настоящее время, благодаря исследованию реакции гомогенного гидроформилирования олефинов [8]. А ведь интерес к процессам типа Фишера—Тропша может возродиться, когда нефтяные запасы будут практически исчерпаны.

Синтез метанола из моноксида углерода и водорода вызывает еще больший интерес как промежуточная реакция по пути от метана (как компонента природного газа) к более транспортабельному метанолу, который может стать важной статьей экспорта с Ближнего Востока уже в восьмидесятые годы [9]. Поэтому разработка растворимых каталитических систем для синтеза метанола из моноксида углерода и водорода была бы весьма желательной для реализации такой возможности. Общие идеи, следующие из работ с растворимыми комплексными соединениями, могли бы даже сти-

мулировать систематические поиски новых гетерогенных катализаторов [10].

Хотя использование первых растворимых катализаторов было, по всей очевидности, более или менее случайным, современные исследования в этой области требуют вдумчивого обобщения всех сведений, накопленных различными химическими дисциплинами. Так, наибольшую пользу данной области катализа принесли результаты двух научных направлений, бурно развивающихся в последнее время. С одной стороны, возрос интерес к препаративному использованию координационной химии, благодаря чему стало доступным громадное число новых соединений. С другой стороны, уже достигнуты значительные успехи в теоретической неорганической химии (в частности, в теории поля лигандов), что повлияло существенным образом на само мышление химиков-каталитиков. Все больше и больше внимания привлекают вопросы симметрии координационной сферы переходного металла в каталитических центрах и распределения электронной плотности в этой сфере. Важно было понять, что каталитические центры полифункциональны, что они обладают разнообразными возможностями для образования связей несколькими электронными парами в определенных геометрических суперпозициях, предопределяя тем самым реакционную способность комплекса при специфических взаимодействиях. Было обнаружено влияние определенных атомов или групп атомов у центрального атома металла (т. е. лигандов) на активность последнего; было установлено, что лиганды могут либо подавать электронную плотность, либо оттягивать ее от данного металла.

Два совершенно разных пути исследования привели к современному состоянию области катализа растворимыми комплексными соединениями. Первый путь — повышение эффективности катализаторов — состоял по существу из варьирования параметров реакций и измерения активности систем. Этот путь, поддерживаемый самим производством, оказался особо эффективным в нескольких конкретных случаях. Успешный синтез альдегидов, кислот, эфиров и других подобных соединений по оксо-процессу или аналогичным реакциям позволил «делать большие деньги» в течение многих лет, до тех пор пока в 1961 г. не появились достаточно обоснованные представления о механизме этих реакций [11]. То же можно сказать и о низкотемпературной полимеризации этилена на гетерогенных титан-алюминиевых катализаторах, предложенных Циглером еще в 1952 г. [12]. При помощи этих катализаторов во всем мире были произведены миллионы тонн полиэтилена задолго до того, как в 1964 г. была изложена теория этого процесса [13] и предложены похожие, но растворимые каталитические системы, позволившие понять его механизм [7].

Другой путь, по которому шло исследование, развивался в университетских лабораториях и касался больше выяснения харак-

тера катализируемых реакций. Вот этот, более фундаментальный путь состоял из определения последовательных элементарных реакций с изменением координационной сферы металла в каталитическом цикле, измерения скоростей реакций и равновесных констант индивидуальных актов, выделения или спектральной идентификации промежуточных продуктов, определения валентного состояния и координационного числа металла в активном центре и т. п.

Прогрессу в данной области способствовал, конечно, и перенос идей и опыта с одного каталитического процесса на другой. Хорошей иллюстрацией сказанному могут служить катализаторы Циглера. Первое открытие касалось комбинаций алюминийалкилов с солями переходных металлов (в частности, триэтилалюминия и тетрахлорида титана) в качестве катализатора полимеризации этилена при низких давлениях. Сначала алюминийсодержащую компоненту считали собственно катализатором, а переходный металл — «сокатализатором». Однако фундаментальные исследования ряда лабораторий с использованием аналогичных, но растворимых систем позволили сделать вывод, что именно переходный металл является активным центром и что алюминийалкилы выполняют одну или даже несколько различных функций. Они могут алкилировать ион переходного металла, образуя активную связь металл—углерод. Если связь металл—алкил нестабильна и распадается по гомолитическому механизму, то алюминиевая компонента способствует восстановлению иона переходного металла, что в конечном счете приводит его в состояние окисления, необходимое для катализа. И наконец, алюминийалкилы способны образовать комплексы с переходным металлом, выступая уже в качестве активирующих лигандов.

Поскольку полифункциональное действие алюминийалкилов в циглеровских системах было выяснено, то было логичным использовать такие системы не только для полимеризации, но и в других случаях, когда для катализа необходимо наличие *in situ* переходного металла в низшем состоянии окисления и (или) в алкилированной форме. Поэтому каталитические системы Циглера нашли применение для катализа многих реакций, таких, как димеризация алкенов и сопряженных диенов, метатезис и даже гидрирование алкенов.

Из предыдущего следует, что дальнейшее изложение области катализа координационными соединениями переходных металлов будет посвящено процессам, протекающим в координационной сфере металлического центра, а не чисто технологическим аспектам каталитических реакций. Именно поэтому авторы считают полезным начать изложение с рассмотрения электронной структуры ионов переходных металлов и с теоретических концепций, лежащих в основе химии координационных соединений; это

должно сильно способствовать пониманию основ катализа переходными металлами.

Большинство основных положений следует из теории групп, теории поля лигандов и теории молекулярных орбиталей. Что касается последних двух теорий, то необходимо всегда иметь в виду, что они допускают приближения и что понимание характера связи в координационных соединениях (как, впрочем, и вообще в химических соединениях) еще далеко от своего завершения. Тем не менее эти теории дают чрезвычайно полезную информацию о характере связи в комплексах переходных металлов и о свойствах этих комплексов, от него зависящих (например, спин-спаренные электроны на *d*-орбиталях и магнетизм; направленная валентность и симметрия; распределение электронов и активность и т. п.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roelen O.*, Angew. Chem., **60**, 62 (1948.)
2. *Smidt J.*, *Hafner W.*, *Jira R.*, *Sieber R.*, *Sedlmeier J.*, *Sabel A.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **1**, 80 (1962).
3. *Roth J. F.*, *Craddock J. H.*, *Hershman A.*, *Paulik F. E.*, Chem. Technol., **1971**, 600.
4. *Wilke G.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **2**, 105 (1963).
5. *Лефебр Ж.*, *Шовэн И.* Аспекты гомогенного катализа. Пер. с англ. (Под ред. Р. Уго.) — М.: Мир, 1973.
6. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, Advan. Polym. Sci., **15**, **1** (1974).
7. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, Polymerisation, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
8. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, Andew. Chem. Internat. Edit., **15**, 123 (1976).
9. *Löhmer L.*, Chem. Industrie, **27**, 396 (1975).
10. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 153, 754 (1973).
11. *Heck R. F.*, *Breslow D. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4023 (1961).
12. *Ziegler K.*, *Holzkamp E.*, *Breil H.*, *Martin H.*, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
13. *Cossee P.*, J. Catal., **3**, 80 (1964).

2. Атомные орбитали

В данной главе будет приведен краткий обзор квантовомеханического описания атома водорода. Это напомнит читателю основы геометрии и направленных свойств атомных орбиталей.

2.1. ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

В 1926 г. «химическое» представление об электроне было заменено квантовомеханическим. Химическим электроном считали маленькую частицу, движущуюся по определенной круговой или эллиптической орбите вокруг атомного ядра (модель Бора—Зоммерфельда). Квантовая механика сравнивает электрон со стоячей волной, которую можно описать волновым уравнением. Исходной точкой развития квантовой теории послужила волновая теория материи де Бройля (1924 г.), основанная как на классических, так и метафизических воззрениях. В то время стало очевидным, что свет, определяемый со времен Френеля как волновой процесс, можно описать также как частицу. Убеждение в общей гармонии природы привело де Бройля к гениальному предположению, что представление о корпускулярно-волновом дуализме можно применить и к материи. Он сформулировал соотношение между длиной волны λ, массой m и скоростью v частицы

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \tag{2.1}$$

где h — постоянная Планка. Логическим следствием этой идеи явилась формулировка Шрёдингером (1926 г.) волнового уравнения для электрона. Экспериментально корпускулярно-волновой дуализм проявляется в дифракционных картинах и интерференции как от частиц (электроны, протоны и т. д.), так и от электромагнитного излучения (свет, рентгеновские лучи).

Некоторые свойства электрона, интересующие химика, таковы, что их можно объяснить с позиций классических концепций и с точки зрения корпускулярно-волнового дуализма. Однако другие свойства можно понять лишь в рамках математического аппарата

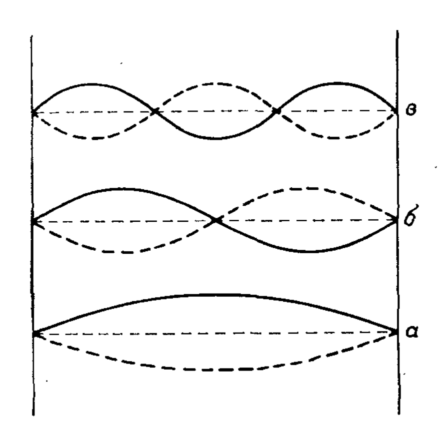


Рис. 2.1. Классическая стоячая волна.
а — основная волна; *б* — первый обертон; *в* — второй обертон.

волновой механики. (Примером является условная форма четырех долей *d*-орбиталей.)

Некоторые формальные аналогии между уравнением, описывающим механическую колебательную систему, и волновым уравнением Шрёдингера для электрона, возможно, помогут познакомиться с математическим формализмом квантовой химии. Стоячая волна, например, может быть генерирована при возмущении скрипичной струны, закрепленной в двух точках; вследствие фиксированных граничных условий в такой системе возможны лишь некоторые ограниченные колебания (рис. 2.1).

На рис. 2.1, *а* показана основная волна, которая не имеет узлов, т. е. точек, в которых смещение струны равно нулю. Первый, второй и т. д. обертоны имеют один, два и т. д. узлов (рис. 2.1, *б* и *в*). С одной стороны от узла сегмент струны движется вверх, тогда как с другой — вниз. Движение вверх называют положительным, вниз — отрицательным, т. е. при переходе через узловую точку происходит перемена знака. Волновое уравнение механической стоячей волны, приведенной на рис. 2.1, является дифференциальным уравнением второго порядка

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) = 0, \qquad (2.2)$$

где *амплитудная функция* $f(x)$ описывает амплитуду волны как функцию расстояния x вдоль волны λ, а λ — это длина волны. Выражение d^2/dx^2 является оператором, т. е. оно дает указание дифференцировать дважды по x то, что стоит за ним, в данном случае функцию $f(x)$. Такая колебательная система с фиксированными граничными условиями является классическим примером *задачи на собственные значения*. В качестве решений уравнения подходят

лишь некоторые длины волн (или частоты) (рис. 2.1); их называют *собственными частотами*, а соответствующие амплитудные функции называют *собственными функциями*.

2.1.1. Волновое уравнение Шрёдингера

Аналогично можно представить электрон как трехмерную стоячую волну, ограниченную размерами атома в качестве фиксированных граничных условий. Эта задача является значительно более сложной задачей на собственные значения. Шрёдингер сформулировал соответствующее волновое уравнение. Несмотря на то что это уравнение следует понимать как один из основных постулатов квантовой механики, который строго вывести нельзя, можно вернуться к аналогии с уравнением (2.2), т. е. аналогии, которая дала методу Шрёдингера название *волновая механика**. Так как электрон в атоме движется не только вдоль одной оси, а распространяется во всех направлениях (считая ядро началом координат), то подходящим математическим описанием его должна быть трехмерная функция $\Psi(x, y, z)$, обозначаемая Ψ. Соответственно оператор d^2/dx^2 в уравнении (2.1) должен быть заменен трехмерным оператором — оператором Лапласа ∇^2 (произносится набла-квадрат):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

При использовании уравнения де Бройля (2.1) длину волны λ в уравнении (2.2) можно выразить через массу и скорость электрона. Общая энергия системы E равна сумме кинетической энергии $mv^2/2$ и потенциальной энергии V, что приводит к выражению

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2v^2} = \frac{h^2}{2m(E-V)}. \tag{2.3}$$

Учитывая все это, можно увидеть формальное сходство между уравнением (2.2), описывающим классическую стоячую волну, и волновым уравнением Шрёдингера — уравнением (2.4), описывающим движение электрона в атомных системах (где m_e — масса электрона):

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}(E-V)\Psi = 0. \qquad (2.4)^{**}$$

* Отметим, что *волновая механика* Шрёдингера есть лишь одно из нескольких квантовомеханических описаний материи; другими более важными описаниями являются *матричная механика* Гейзенберга и *операторный метод* Дирака. Однако приближение Шрёдингера оказалось наиболее подходящим при описании химических явлений.

** Это уравнение, которое относится только к стационарным состояниям, но не к атомным процессам, является не зависящим от времени. Последние процессы описываются *зависящим от времени уравнением Шрёдингера*, см. ссылки в конце главы.

Для дальнейшего уравнение (2.4) удобно переписать следующим образом:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi. \qquad (2.5)$$

Общее выражение в скобках теперь имеет характер оператора; оно указывает все операции, которые должны быть выполнены над функцией Ψ, и называется *оператором Гамильтона* (или *гамильтонианом*) $\mathcal{H}$. В сокращенной и очень удобной форме уравнение (2.5) имеет вид

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi. \qquad (2.6)$$

Решение уравнения Шрёдингера состоит в нахождении функций Ψ, которые после выполнения всех операций, требуемых гамильтонианом, приводят к некоторой константе, умноженной на Ψ. Величина E есть общая энергия электрона в определенном состоянии, описываемом волновой функцией Ψ; Ψ называют *собственной функцией оператора Гамильтона*, а E является его *собственным значением**.

2.1.2. Смысл волновой функции

Проблема «электрон в атоме» стала теперь математической задачей: необходимо найти волновую функцию Ψ, которая удовлетворяла бы волновому уравнению Шрёдингера. Но что значит Ψ в действительности? Волновая функция определяется таким образом, что $\Psi^2 d\tau$ равно вероятности dP нахождения электрона в элементе объема $d\tau = dx\, dy\, dz$

$$dP = \Psi^2 d\tau. \qquad (2.7)$$

Волновые функции иногда бывают комплексными функциями (см. разд. 2.2.2.); в этих случаях квадрат волновой функции должен быть заменен на произведение функции и ее комплексно-сопряженной величины**:

$$dP = \Psi\Psi^* d\tau. \qquad (2.8)$$

Уравнения (2.7) и (2.8) показывают, что волновая функция должна быть функцией «с хорошим поведением»***, потому что

---

* Для ознакомления с терминологией рассмотрим простую задачу на собственное значение: e^{2x} является собственной функцией оператора d/dx с собственным значением 2, так как $(d/dx)e^{2x} = 2e^{2x}$.

** Комплексные функции содержат мнимую величину $\sqrt{-1} = i$; при комплексном сопряжении i заменяется на $-i$ (например, $\Psi = re^{im\varphi}$; $\Psi^* = re^{-im\varphi}$, т. е. $\Psi\Psi^* = r^2$).

*** «Функция с хорошим поведением» является непрерывной, однозначной и квадратично интегрируемой.

только тогда вероятность обнаружить электрон в элементе объема $d\tau$ является достаточно определенной. *Несомненно, значение функции должно быть равно нулю в некоторых областях пространства; оно, вероятно, будет равно нулю на больших расстояниях от начала координат (ядра). Более того, общая вероятность, представляемая* Ψ, обнаружить электрон в пространстве должна быть равна единице; поэтому Ψ должна быть такой, чтобы интеграл от Ψ^2 по всему пространству был равен единице

$$P = \int dP = \int \Psi^2 d\tau = 1. \qquad (2.9)$$

Следует отметить, что где бы ни использовалось сокращенное обозначение $d\tau$, интегрирование понимается по всем координатам. В случае комплексных волновых функций Ψ^2 снова заменяется на $\Psi\Psi^*$.

О волновой функции, удовлетворяющей уравнению (2.9), говорят, что она *нормализована*. Волновые функции, получаемые в качестве решения уравнения Шрёдингера, часто не являются нормализованными. В этом случае их надо помножить на величину N (постоянную *нормировки*), такую, чтобы интеграл стал равным единице.

Волновые функции, которые связаны с вероятностью нахождения электрона в определенной точке пространства, называют *орбиталями*; они напоминают орбиты Бора—Зоммерфельда для классического электрона.

2.1.3. Волновое уравнение для атома водорода

Для атома водорода волновое уравнение Шрёдингера было решено точно. В этом случае потенциальная энергия атомной системы задается просто кулоновским потенциалом притяжения между одиночным электроном с зарядом $-e$ и ядром с зарядом Ze на равновесном расстоянии r

$$V = -Ze^2/r.$$

По причинам, которые станут ясны в гл. 3, необходимо ввести атомный номер Z, который для водорода равен единице. Тогда форма уравнения (2.5) для электрона в атоме водорода имеет вид

$$\left(-\frac{h^2\nabla^2}{8\pi^2 m_e} - \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi = E\Psi, \qquad (2.10)$$

где предполагается, что ядро не движется*.

---

* Если не делать этого допущения, то получается тот же результат, за исключением того, что масса электрона m_e заменяется приведенной массой системы $\mu = m_e M/(m_e + M)$, где M — масса ядра. Так как $M \gg m_e$, то $\mu \simeq m_e$.

В результате получается большое число волновых функций с возрастающими величинами E, удовлетворяющих уравнению (2.10), что означает, что эти волновые функции представляют отдельный электрон атома водорода в его основном состоянии и во многих возбужденных состояниях. В принципе нет проблем в формулировании волнового уравнения также и для более тяжелых атомов. Однако, к сожалению, математическое усложнение задачи запрещает решение уравнения для любой атомной системы более чем с одним электроном. Главная трудность возникает вследствие кулоновского отталкивания между электронами, которое требует введения дополнительных членов в выражение для потенциальной энергии. Выходом из этой ситуации является предположение, что волновые функции (орбитали), представляющие электроны более тяжелых атомов, аналогичны волновым функциям атома водорода (*водородоподобные орбитали*) и что отклонения от точных Н-орбиталей тоже можно рассчитать. Эта общая процедура требует детального знания волновых функций атома водорода.

2.2. ОРБИТАЛИ АТОМА ВОДОРОДА

Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода [уравнение (2.10)] включает переход от декартовых координат x, y, z к полярным r, θ, φ и разделение переменных таким образом, чтобы получились три независимых уравнения, причем каждое содержало бы только одну из трех переменных. Эти операции выполняют при помощи стандартных процедур, которые описаны в большинстве соответствующих пособий [2, 3]. Нас интересует только качественное обсуждение результатов. (Соотношение между декартовыми и полярными координатами показано на рис. 2.2.) Волновую функцию можно записать в общем виде:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi), \qquad (2.11)$$

где Ψ, являющаяся функцией всех трех координат, дается произведением трех функций, причем каждая содержит только одну из переменных. Тогда уравнение (2.10) можно заменить системой трех независимых дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2\Phi(\varphi) = 0, \qquad (2.12)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\,\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right) - \frac{m^2\Theta(\theta)}{\sin^2\theta} + \beta\Theta(\theta) = 0, \qquad (2.13)$$

$$\frac{1}{r^2}\,\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) - \frac{\beta}{r^2}R(r) + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)R(r) = 0. \qquad (2.14)$$

Величины m и β являются *константами разделения*, постоянными,

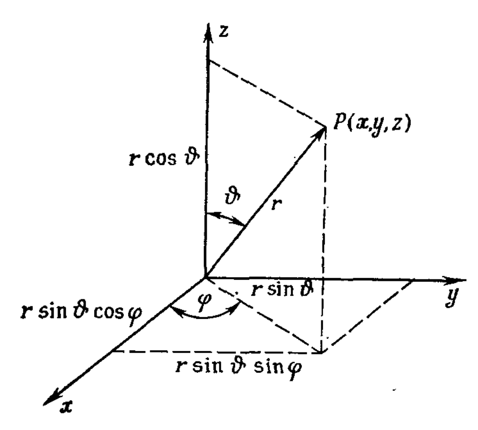


Рис. 2.2. Декартовы и полярные координаты.

Декартова координатная система фиксируется благодаря правилу «правой руки»: три взаимно перпендикулярных направления определяются направлениями трех пальцев правой руки: большим ($+x$), указательным ($+y$) и средним ($+z$).

которые появляются в ходе процесса разделения переменных; отметим, что энергия E входит лишь в уравнение (2.14).

Дифференциальное уравнение (2.12) имеет относительно простое решение

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}. \tag{2.15}$$

Если Ф — «хорошая» функция, то m должно быть равно нулю, положительному или отрицательному целому числу. Эти особые ограничения указывают, что m является аналогом магнитного квантового числа в модели Бора—Зоммерфельда.

Решения уравнений (2.13) и (2.14) требуют знаний более сложной математики и приводят к следующим результатам:

$$\Theta = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{2.16}$$

и

$$R = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/na_0)\, e^{-Zr/na_0}. \tag{2.17}$$

Здесь l связано с β из уравнений (2.13) и (2.14) соотношением $\beta = l(l+1)$; $a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2$ — атомная единица длины, равная *боровскому радиусу*, т. е. радиусу ближайшей внутренней орбиты электрона в классической модели атома водорода по Бору. $P_l^{|m|}$ (функция Лежандра) и $L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/na_0)$ (присоединенный полином Лягерра) являются сложными математическими функциями, ко-

торые, однако, для определенных значений параметров m и l сводятся к относительно простым выражениям.

Несмотря на сложный вид решений [уравнения (2.15) — (2.17)], некоторые их важные особенности можно установить очень просто. Первая связана с появлением квантовых чисел l и n. Так как факториалы ограничиваются положительными целыми (и нулем)*, то из уравнения (2.16) можно видеть, что разрешенными значениями для l являются 0, 1, 2, 3..., и $|m|$ не может быть больше l. Таким образом, ограничение по m принимает вид $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$. Из уравнения (2.17) следует, что параметр n не может быть равным нулю (дробь со знаменателем 0 равна бесконечности), а выражение $(n - l - 1)!$ требует, чтобы n было целым и максимальное значение l равнялось $n - 1$.

Три квантовых числа и ограничения их значений приведены в табл. 2.1. Их названия взяты из модели Бора—Зоммерфельда, куда они были введены *ad hoc* для согласования теоретической модели с экспериментом (спектры). Интересно их появление и в описании атома водорода методом волновой механики (с теми же ограничениями).

Таблица 2.1

Квантовые числа

Символ	Квантовое число	Возможные значения
n	Главное	$1 \leqslant n \leqslant \infty$
l	Азимутальное	$0 \leqslant l \leqslant n - 1$
m	Магнитное	$-l \leqslant m \leqslant l$

Подставляя допустимые наборы значений трех квантовых чисел n, l и m в уравнения (2.15) — (2.17) и образуя функцию из их произведений в соответствии с уравнением (2.11), получим разрешенные волновые функции электрона в атоме водорода — атомные орбитали. Но прежде чем рассмотреть детально некоторые орбитали, рассмотрим другой интересный вопрос, вытекающий из качественного исследования отдельных дифференциальных уравнений (2.12) — —(2.14) и их решений (2.15) — (2.17).

* В действительности это не совсем верно, так как значения факториалов положительных нецелых чисел можно интерполировать при помощи гамма-функции $\Gamma(n + 1) = n!$. Однако в данном контексте это утверждение считается допустимым, а более строгое определение ограничений на значения квантовых чисел можно найти в специальной литературе.

2.2.1. Угловая и радиальная части волновых функций

Две функции $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ зависят только от углов в пространстве и квантовых чисел l и m. В соответствующих дифференциальных уравнениях нет энергетического члена [см. уравнения (2.15) и (2.16)]. Эти две функции часто рассматривают вместе в форме

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi).$$

$Y(\theta, \varphi)$ называют *угловой компонентой волновой функции* или *сферической гармоникой**.

Таблица 2.2

Сферические гармоники $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ для $l \leqslant 2$

l	m	$Y(\theta, \varphi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{1}{2}}$
1	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$
1	±1	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{5}{8}}(2\cos^2\theta - \sin^2\theta)$
2	±1	$\mp\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
2	±2	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ \sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$

В табл. 2.2 приведены сферические гармоники для $l \leqslant 2$. Они получаются при введении в уравнения (2.15) и (2.16) разрешенных комбинаций l и m (см. табл. 2.1) и образовании функции произведения $Y(\theta, \varphi)$.

Другая часть волновой функции $[R(r)]$ дает распределение электрона относительно расстояния от ядра и называется *радиальной частью*. В табл. 2.3 приведены радиальные части волновых функций атома водорода для $n \leqslant 2$. Эти функции получаются подстановкой разрешенных значений n и l в уравнение (2.17).

---

* Это название задолго до появления квантовой механики было дано решению уравнений (2.12) и (2.13) при математическом описании сферически колебательных систем.

Таблица 2.3

Радиальные компоненты волновых функций атома водорода для $n \leqslant 3$

n	l	$R(r)$
1	0	$2Z^{3/2}\, e^{-Zr}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} Z^{3/2}\left(1-\frac{1}{2} Zr\right) e^{-Zr/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} Z^{5/2}\, re^{-Zr/2}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} Z^{3/2}\left(1-\frac{2}{3} Zr+\frac{2}{27} Z^2r^2\right) e^{-Zr/3}$
3	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} Z^{3/2}\left(Zr-\frac{1}{6} Z^2r^2\right) e^{-Zr/3}$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} Z^{7/2}\, r^2e^{-Zr/3}$

Радиальная часть волновой функции тесно связана с энергией электрона на данной орбитали; E является собственным значением уравнения (2.14). Если подставить разрешенную функцию $R(r)$ в уравнение (2.14), последнее можно решить относительно E. Допустимыми значениями энергии для атома водорода являются

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{n^2 h^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots . \tag{2.18}$$

Следует отметить, что энергия зависит только от главного квантового числа n. Об орбиталях, имеющих одинаковую энергию, говорят, что они *вырождены*; все орбитали Ψ, имеющие одно и то же квантовое число n, какими бы ни были квантовые числа m и l, являются вырожденными. Как будет видно в дальнейшем, это справедливо только для атома водорода; для более тяжелых атомов E зависит также от l, но не от m. Отметим также, что энергия имеет отрицательное значение. Решения уравнения (2.14) с положительными E также существуют, но соответствующие функции не имеют физического смысла, так как они имеют конечное значение в любой точке пространства. Допустимое решение должно, очевидно, исчезать на бесконечном расстоянии от ядра, а это справедливо лишь для тех радиальных волновых функций, которые связаны с отрицательной энергией E; следовательно, энергию электрона в бесконечности относительно ядра принимают равной нулю.

Радиальную часть волновой функции следует рассматривать

подробно всякий раз, когда учитываются основные и возбужденные состояния (особенно при интерпретации спектров). К счастью, однако, математически менее сложную геометрическую часть можно рассматривать отдельно, и из нее одной можно получить много информации, касающейся направленных свойств орбиталей.

2.2.2. „Действительные орбитали" атома водорода

Волновая функция $\Psi(r, \theta, \varphi)$ есть произведение радиальной части и сферических гармоник [см. уравнение (2.11)]. Из табл. 2.2 можно видеть, что большинство сферических гармоник (в действительности все с $m \neq 0$) являются комплексными функциями благодаря члену $e^{\pm im\varphi}$ в уравнении (2.15). Расчеты обычно проводят с этими комплексными функциями. Однако, чтобы представить наглядно направленные свойства и проиллюстрировать графически распределение электрона в пространстве, удобнее выразить угловую часть волновой функции в такой форме, которая не содержит мнимую величину i. Новые волновые функции получаются на основании теоремы о собственных значениях: если две или более линейно независимые собственные функции оператора $\mathcal{H}$ имеют одно и то же собственное значение (т. е. являются вырожденными), то любая линейная комбинация этих функций также является собственной функцией с тем же собственным значением. Комбинации (суммы или разности) можно выбрать так, чтобы исчезло i. Получающиеся волновые функции в общем случае называют *действительными орбиталями*. Легко видеть, что наиболее подходящими комбинациями являются

$$\Psi_{n,\,l,\,m} \pm \Psi_{n,\,l,\,-m} = R_{n,\,l}(Y_{l,\,m} \pm Y_{l,\,-m}). \tag{2.19}$$

Способ расчета действительных орбиталей показан на примере суммы $Y_{2,\pm 2}$ [т. е. сферических гармоник с $l = 2$, $m = 2$ и с $l = 2$, $m = -2$; (см. табл. 2.2)]. Учитывая уравнение Эйлера

$$e^{\pm iy} = \cos y \pm i \sin y,$$

получим

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\,(\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi),$$

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\,(\cos 2\varphi - i \sin 2\varphi),$$

$$Y_{2,2} + Y_{2,-2} = 2\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\cos 2\varphi = \tag{2.20}$$

$$= 2\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\,(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi).$$

С учетом соотношения между декартовыми и полярными координатами (см. рис. 2.2)

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,\quad y = r\sin\theta\sin\varphi,\quad z = r\cos\theta \tag{2.21}$$

новую волновую функцию можно выразить через x, y и z

$$Y_{2,2} + Y_{2,-2} = 2\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\,\frac{x^2 - y^2}{r^2}.$$

При нормализации* появляется еще один множитель $1/\sqrt{2}$. Тогда действительная орбиталь принимает следующий вид:

$$\Psi = R_{n,2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\,\frac{x^2 - y^2}{r^2}.$$

Разность $Y_{2,2} - Y_{2,-2}$ дает

$$Y_{2,2} - Y_{2,-2} = 2i\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\sin 2\varphi =$$

$$= i\sqrt{\frac{8}{\pi}}\sqrt{\frac{15}{16}}\,\frac{xy}{r^2}. \tag{2.22}$$

В этом случае i исчезает за счет нормализованного множителя $1/(i\sqrt{2})$, и орбиталь принимает окончательный вид

$$\Psi = R_{n,2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\sqrt{\frac{15}{4}}\,\frac{xy}{r^2}.$$

Применение той же процедуры к другим функциям, указанным в табл. 2.2, приводит к полному набору действительных орбиталей для атома водорода, перечисленных в табл. 2.4 (до $n = 3$). Процедура, принятая при построении линейных комбинаций [см. уравнение (2.19)], гарантирует, что их число равно числу начальных волновых функций. Очевидно, число независимых линейных комбинаций никогда не может превысить числа, разрешенного ограничениями квантовых чисел. Однако в принципе возможны другие наборы линейных комбинаций. Они были рассчитаны [1], но не используются ввиду значительно большей математической сложности.

Возможность описания данного набора орбиталей разными способами может показаться довольно трудно объяснимой. Ситуацию очень приблизительно можно представить следующим образом: единственное и определенное «электронное облако» атома при помощи математических процедур делится на различные области так,

*Процедура нормализации подробнее будет рассмотрена в разд. 6.1.4.

Таблица 2.4

Действительные орбитали атома водорода для $1 \leqslant n \leqslant 3$[a]

Квантовое число n	l	Радиальная функция $R(r)$	Угловая функция $Y(\theta, \varphi)$	Обозначение
1	0	$2Z^{3/2}e^{-Zr}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1s
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}Z^{3/2}\left(1-\frac{1}{2}Zr\right)e^{-Zr/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	2s
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}Z^{5/2}re^{-Zr/2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{x}{r}$	$2p_x$
			$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{z}{r}$	$2p_z$
			$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{y}{r}$	$2p_y$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}}Z^{3/2}\left(1-\frac{2}{3}Zr+\frac{2}{27}Z^2r^2\right)e^{-Zr/3}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	3s
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}}Z^{3/2}\left(Zr-\frac{1}{6}Z^2r^2\right)e^{-Zr/3}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{x}{r}$	$3p_x$
			$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{z}{r}$	$3p_z$
			$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{y}{r}$	$3p_y$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}Z^{7/2}r^2e^{-Zr/3}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$	$3d_{x^2-y^2}$
			$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}}\frac{xz}{r^2}$	$3d_{xz}$
			$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$	$3d_{z^2}$
			$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}}\frac{yz}{r^2}$	$3d_{yz}$
			$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}}\frac{xy}{r^2}$	$3d_{xy}$

[a] Координата r дана в атомных единицах длины (т. е. в единицах a_0); R и Y нормализованы порознь.

что разные расчеты могут давать разные картины. То или иное описание может оказаться предпочтительнее при рассмотрении отдельных свойств.

В табл. 2.4 нет квантового числа m, так как приписывать значения m действительным орбиталям некорректно, поскольку они являются линейными комбинациями функций, принадлежащих разным m. Обычное обозначение действительных орбиталей дано в последнем столбце табл. 2.4; каждое обозначение состоит из числа, буквы и индекса. Число представляет собой главное квантовое число n. Буква связана с азимутальным квантовым числом следующим образом:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \ldots$$
$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \ldots$$

Первые четыре буквы взяты из спектроскопических обозначений (s — резкий, p — главный, d — диффузный, f — фундаментальный ряд в спектре эмиссии атомов щелочных металлов), вслед за f буквы идут в алфавитном порядке; таков смысл индексов в обозначении орбиталей.

Орбитали, принадлежащие одному и тому же главному квантовому числу n, называют *оболочкой*, а орбитали с равными n и l — *подоболочкой*. Каждая оболочка имеет одну s-орбиталь. Вследствие разрешенных комбинаций квантовых чисел (табл. 2.1) каждая оболочка с $n \geqslant 2$ имеет подоболочки из трех p-орбиталей, а для $n \geqslant 3$ каждая оболочка имеет подоболочки из пяти d-орбиталей.

Отметим, что для всех s-орбиталей, несмотря на главное квантовое число n оболочки, которой они принадлежат, угловая часть волновой функции одинакова. То же справедливо для всех p_x, всех p_y и т. д. орбиталей. Причина заключается в том, что $Y(\theta, \varphi)$ в противоположность $R(r)$ не зависит от n [уравнения (2.15) — (2.17)]. Таким образом, например, $2p_x$- и $3p_x$-орбитали имеют одинаковое *угловое распределение*, но в целом они отличаются бо́льшим расстоянием электрона от ядра в случае $3p_x$ из-за радиальной части волновой функции (см. табл. 2.4).

2.2.3. Графическое представление орбиталей

Вначале кратко рассмотрим графическое описание угловой части волновых функций. Сферические гармоники по некоторым причинам будут рассмотрены отдельно. Одна из них — трудность адекватного представления сложной функции трех переменных на двумерной поверхности рисунка. Другая, и более важная, причина возникает вследствие того, что вид угловой части волновой функции не ограничивается атомом водорода, а справедлив для всех атомов [энергетический член, усложняющий проблему для более

тяжелых атомов, появляется только в уравнении (2.14), а не в (2.13) и (2.12)]. Наконец, только угловая зависимость волновой функции важна при качественном обсуждении химической связи.

По аналогии с механическими стоячими волнами (рис. 2.1) сферические гармоники могут иметь области положительного и отрицательного знака, а узловые точки заменяются узловыми плоскостями. В качестве примера рассмотрим $d_{x^2-y^2}$-орбиталь. Ее функция Y в табл. 2.4 представлена в декартовых координатах, но ее угловая зависимость выводится лучше из уравнения (2.20) при использовании полярных координат. Для всех θ часть $\sin^2\theta$ является нулем или положительной величиной; она равна нулю вдоль $\pm z$-оси и имеет максимумы $[\sin^2(\pi/2) = 1]$ в плоскости xy (см. рис. 2.2). С другой стороны, часть $\cos 2\varphi$ меняет знак четыре раза при изменении φ от 0 до 2π. Четыре максимума $|\cos 2\varphi|$, очевидно, имеют место вдоль осей $\pm x$ и $\pm y$. В двух плоскостях, биссектральных этим осям, $\cos 2\varphi$ точно равен нулю, это узловые плоскости.

Для графического представления часто выбирают не саму функцию, а ее квадрат (как было показано ранее, квадрат значения функции в некоторой точке дает вероятность нахождения электрона в этой точке). Чтобы представить графически угловую часть $d_{x^2-y^2}$-орбитали, рассчитаем $(\sin^2\theta\cos 2\varphi)^2$ для всех комбинаций θ и φ в пространстве и изобразим вектор с фиксированными значениями θ и φ и длиной, равной $(\sin^2\theta\cos 2\varphi)^2$. Концы всех векторов в пространстве будут описывать поверхность, включающую объем обычной четырехлепестковой d-орбитали. Согласно обсужденной выше угловой зависимости $d_{x^2-y^2}$, на рис. 2.3 (слева) легко распознать эту орбиталь. Рассуждая аналогично, на рис. 2.3 (справа) можно видеть орбиталь из уравнения (2.22).

Соответствующие изображения можно получить для всех орбиталей. На практике орбитали представляют в упрощенном виде: сечением через граничную поверхность вдоль соответствующих осей (рис. 2.4). Эти рисунки имеют двоякое значение. С одной стороны, они дают картину распределения электронной плотности в пространстве, с другой — изменение знака волновой функции, квадрат которой приведен на рисунке; необходимость учета изменения знака станет очевидной из дальнейшего рассмотрения.

Отметим, что только s-орбитали имеют электронную плотность на ядре, все другие на нем имеют узлы. Геометрия определяется квантовым числом l (s-, p-, d-орбитали). Наборы орбиталей, принадлежащие одному и тому же значению l (три p-орбитали, пять d-орбиталей), отличаются только ориентацией в пространстве. Одна из d-орбиталей, а именно d_{z^2}, выпадает из этого правила; она имеет отличную от других d-орбиталей форму (рис. 2.4). Чтобы показать ее эквивалентность четырем другим, надо рассмотреть d_{z^2} как линейную комбинацию двух других орбиталей $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$. Вводя условие $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1$ в угловую часть волновой функции

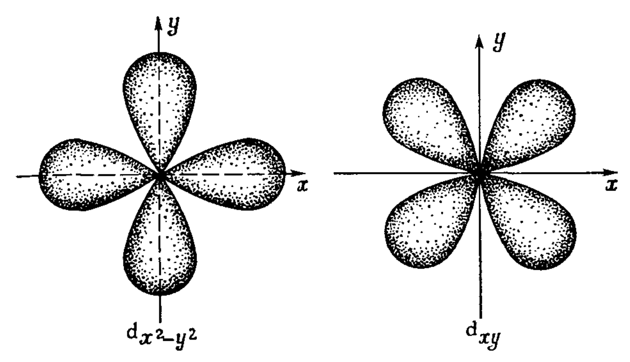


Рис. 2.3. Графическое представление угловой части волновых функций для $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy}.

Рис. 2.4. Двузначное представление атомных орбиталей.

$Y_{2,0}$ из табл. 2.2 и используя уравнение (2.21), получим (отбрасывая численные постоянные)

$$d_{z^2} \sim 2\cos^2\theta - \sin^2\theta\sin^2\varphi - \sin^2\theta\cos^2\varphi = \frac{z^2 - x^2}{r^2} + \frac{z^2 - y^2}{r^2}.$$

На рис. 2.5 приведены две орбитали: обе имеют положительные лепестки в направлении оси z; одна имеет отрицательный лепесток вдоль оси x, а другая — вдоль оси y. Их комбинация становится еще более положительной в направлении оси z и, в меньшей степени, отрицательной в плоскости xy. Следует, однако, отметить, что две орбитали $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$ не существуют порознь вследствие ограничений на значения квантовых чисел (может быть только одна орбиталь с $l = 2$ и $m = 0$).

Был проведен расчет пяти d-орбиталей одинаковой формы [1]. Они лежат вдоль пяти эквивалентных направлений в пространстве, которые можно описать как объемные диагонали пентагональной антипризмы. Однако неудобств от такого описания (математическая громоздкость, трудность представления) существенно больше, чем удовлетворения от того, что все пять орбиталей имеют одинаковую форму, и поэтому их в общем случае не используют.

Следует иметь в виду, что каждая волновая функция Ψ является произведением сферических гармоник и радиальной волновой функции [уравнение (2.11)]. Электронную плотность можно обнаружить лишь в тех частях пространства, где обе функции отличны от нуля. $R(r)$ являются сферически симметричными функциями, так как они зависят только от r, расстояния от ядра (табл. 2.4). Для орбиталей 1s, 2p и 3d они являются простыми экспоненциальными e-функциями, указывающими, что $R(r)$ уменьшается с ростом r, но никогда не становится отрицательной. Другие функции, приведенные в табл. 2.4, являются более сложными и обнаруживают одно или более изменений знака при увеличении r. Это значит, что имеются концентрические сферические поверхности вокруг ядра, где радиальная часть волновой функции равна нулю (узловые поверхности). Для 2s- и 3p-орбиталей имеется одна узловая поверхность, для 3s-орбитали — две. Таким образом, надо помнить, что радиальная часть волновой функции отвечает за некоторую тонкую структуру электронной плотности в пределах граничных поверхностей сферических гармоник. Это наиболее понятно для s-орбиталей, где угловая функция равна $1/(2\sqrt{\pi})$ (табл. 2.4). Независимо от значений углов θ и φ угловая часть волновой функции является постоянной и поэтому сферически симметричной. Следовательно, представление s-орбитали в виде кружка на рис. 2.4 равным образом относится к 1s-, 2s- и 3s-орбиталям. Однако, учитывая радиальную часть волновой функции, найдем, что в 2s-орбиталях имеются две, а в 3s-орбиталях — три концентрические зоны электронной плотности, разделенные узловыми поверхностями. Срав-

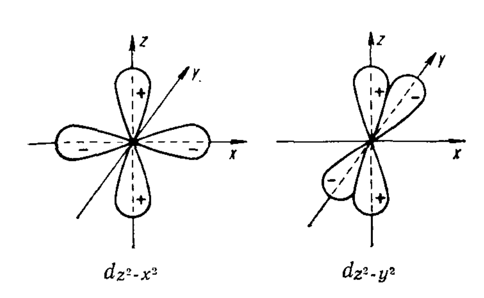


Рис. 2.5. Гипотетическое представление орбиталей $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$.

нимая тонкая структура электронной плотности найдена также и в двух лепестках высших p-орбиталей (для $n \geqslant 3$) и в четырех лепестках высших d-орбиталей (для $n \geqslant 4$).

2.2.4. Ортогональность орбиталей

Теперь можно ввести другое важное понятие: все водородные орбитали *ортогональны**. Это значит, что интеграл по всему пространству от произведения двух любых атомных орбиталей Ψ_m и Ψ_n равен нулю

$$\int \Psi_m \Psi_n d\tau = 0.$$

С первого взгляда может показаться трудным представить себе, что $3d_{z^2}$- и $4d_{z^2}$-орбитали могут быть ортогональны, если иметь в виду их представление на рис. 2.4. Но надо помнить, что интеграл, определяющий ортогональность, содержит волновые функции (а не их квадраты) и что радиальные компоненты волновых функций приводят к положительной и отрицательной зонам в каждом «лепестке» орбиталей. Если две волновые функции Ψ_m и Ψ_n ортогональны и нормированы (*ортонормированы*), то можно записать

$$\int \Psi_m \Psi_n d\tau = \delta_{mn},$$

где δ_{mn} — так называемый *символ Кронекера*, который по определению равен нулю, если $m \neq n$, и равен единице, если $m = n$.

2.3. МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ**

Чтобы ввести понятие момента количества движения, связанного с электроном, следует вернуться к классической картине движения электрона на орбите (рис. 2.6). Момент количества движе-

* Более общее определение: собственные функции любого квантовомеханического оператора ортогональны.

** Иногда вместо полного определения «момент количества движения» используют сокращенное: момент, общий момент, орбитальный момент, спиновый момент. — *Прим. перев.*

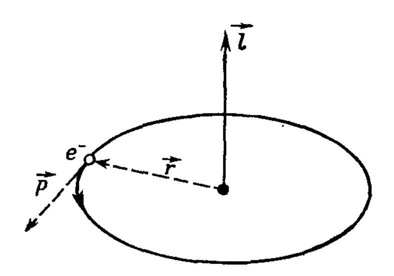


Рис. 2.6. Вектор орбитального момента количества движения $\vec{l}$ «классического» электрона.

ния, связанный с таким движением, определяется как векторное произведение линейного момента $\vec{p}$ и радиус-вектора $\vec{r}$; поэтому его можно представить в виде вектора $\vec{l}$, перпендикулярного плоскости орбиты

$$\vec{l} = \vec{p} \times \vec{r} = m\vec{r} \times \vec{v},$$

где m — масса, $\vec{v}$ — линейная скорость частицы. Момент количества движения имеет размерность действия (кг·м^2·с$^{-1}$ = Дж·с). Открытие Планка заключалось в том, что в природе физическая величина, имеющая размерность действия, не может иметь бесконечно малое значение, а всегда дискретна и состоит из целого числа *квантов действия*

$$h = 6{,}625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж·с}.$$

Момент количества движения, связанный с орбитальным движением электрона, называют *орбитальным моментом количества движения*. Квантовомеханическое описание задачи, которое лежит вне пределов данной книги, показывает, что величина вектора орбитального момента $|\vec{l}|$ связана с азимутальным квантовым числом l уравнением*

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar. \qquad (2.23)$$

Поэтому квантовое число l также называют *квантовым числом момента количества движения*. Единицей момента является постоянная Планка, деленная на 2π; ее часто обозначают как $\hbar$.

Квантовая механика утверждает, что в пространстве разрешены лишь некоторые направления вектора орбитального момента.

---

* Для доказательства векторной природы орбитального момента авторы использовали классическвю картину. Ее предельная неадекватность становится очевидной, если рассмотреть s-орбиталь, аналогичную круговой орбите на рис. 2.6; в соответствии с уравнением (2.23) при $l = 0$ орбитальный момент s-орбитали равен нулю.

Они таковы, что проекция вектора на одну из осей (например, ось z) ограничена величинами $m\hbar$, где

$$m = l, \quad l-1, \quad l-2, \ldots, -l. \tag{2.24}$$

Здесь вводится квантовое число m (табл. 2.1). Интересно, что само значение момента количества движения $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ больше, чем максимальная проекция его на любое направление, равная $l\hbar$. Это находится в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга: если компонента, скажем в направлении z, оказалась бы точно равна моменту количества движения, то тогда компоненты вдоль направлений x и y были бы точно равны нулю. И в этом случае известны были бы точно все три компоненты — в противоположность принципу неопределенности, который утверждает, что произведение неопределенности момента и неопределенности положения электрона должно быть по крайней мере того же порядка, что и постоянная Планка.

Классическое представление движения электрона (рис. 2.6) может также помочь понять, что существует магнитный дипольный момент, связанный с орбитальным движением электрона (вспомним электрический ток, идущий по витку провода). В соответствии с квантовой механикой магнитный момент определяется выражением

$$\mu_l = |\vec{l}|\,\beta = \sqrt{l(l+1)}\,\beta, \tag{2.25}$$

где $\beta = eh/4\pi m_e c$ — единица магнитного момента, известная как магнетон Бора, и c — скорость света; вместо β магнетон Бора часто обозначают как μ_B.

В предыдущих рассуждениях не был учтен спин электрона; в классических представлениях он соответствует вращению электрона вокруг собственной оси. В волновой механике спин появляется автоматически, как только уравнение Шрёдингера записывается в релятивистском виде (что проделал Дирак в 1926 г.). В нашем случае достаточно сказать, что спин определяет момент количества движения $\vec{s}$ (спиновый момент количества движения) и магнитный дипольный момент μ_s электрона на данной орбитали. Величина спинового момента равна

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar, \tag{2.26}$$

где $s = {}^1/_2$ — спиновое квантовое число. В пространстве разрешены только два направления спинового момента. Они таковы, что проекция вектора на данную ось ограничена значениями $m_s\hbar$, где

$$m_s = \pm {}^1/_2.$$

Магнитный дипольный момент одного электрона, обусловленный его спином, равен

$$\mu_s = 2|\vec{s}|\beta = 2\sqrt{s(s+1)}\,\beta, \qquad (2.27)$$

где снова β — магнетон Бора. Тогда как магнитный момент, обусловленный орбитальным движением [уравнение (2.25)] и измеренный в магнетонах Бора, равен величине орбитального момента количества движения, магнитный момент, обусловленный спином, вдвое больше величины соответствующего момента количества движения. Этот факт часто упоминается как магнетомеханическая аномалия вращения электрона.

Для введения спина в волновую функцию к трем пространственным координатам r, θ, φ добавляют *спиновую координату* σ. Общая волновая функция тогда будет состоять из радиальиой функции, сферических гармоник и спиновой функции; последняя обозначается как $\chi(\sigma)$. Таким образом

$$\Psi_{n,\,l,\,m_l,\,m} = \Psi(r,\,\theta,\,\varphi,\,\sigma) = R(r)\,Y(\theta,\,\varphi)\,\chi(\sigma). \qquad (2.28)$$

Отметим, что в левой части уравнения (2.28) к магнитному квантовому числу, первоначально введенному как m, добавлен индекс l; это обычно делается, чтобы отличать его от квантового числа m_s.

Уравнение Шрёдингера, записанное в форме (2.10), не учитывает спиновых взаимодействий; как говорят, использованный гамильтониан не содержит спиновых операторов. Поэтому волновые функции $\Psi_{n,l,m_l,{}^1/_2}$ и $\Psi_{n,l,m_l,-{}^1/_2}$ являются решениями, дающими одно значение энергии (они являются вырожденными). Это значит, что ориентация спина в пространстве не связана с затратами энергии. Однако если требуется рассмотреть особые взаимодействия с участием спина (например, взаимодействие внешнего магнитного поля с магнитным моментом спина в явлении электронного спинового резонанса), то надо использовать специальный *спин-гамильтониан*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Powell R. E.*, J. Chem. Educ., 45, 45 (1968).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

2. *Дей М. К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. Пер. с англ. — М.: Химия, 1969.
3. *Козман У.* Введение в квантовую химию. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960.
4. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, North Holland Publ. Comp., vol. 1, 1970.
5. *Atkins P. W.*, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
6. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Теория валентности. — М.: Мир, 1968.
7. *Соколов А. А., Тернов И. М.* Квантовая механика и атомная физика. — М.: Просвещение, 1970.

3. Ионы переходных металлов

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Переходные металлы обычно определяют как элементы, которые имеют частично заполненные *d*- или *f*-оболочки. Это определение охватывает, например, элементы от скандия до никеля в первом ряду переходных элементов. Химически правильнее включать также и элементы, которые имеют частично заполненные *d*- или *f*-оболочки в любом из обычно встречающихся состояний окисления. В этом смысле медь также является переходным элементом, так как электронная конфигурация иона Cu^{2+} имеет вид $3d^9$. Однако скандий не является типичным представителем этого класса, так как его химия почти полностью ограничивается трехзарядным ионом, который имеет электронную структуру с закрытой оболочкой ($3s^2 3p^6$).

Имеется существенное различие между тремя главными рядами переходных элементов, которые имеют частично заполненные *d*-оболочки, и рядом редкоземельных элементов с частично заполненными *f*-оболочками. *d*-Орбитали расположены на периферии атомов или ионов, так что электроны, занимающие их, могут сильно взаимодействовать с окружением. Электроны 4*f*-орбиталей значительно более экранированы от химического окружения внешними 5*s*- и 5*p*-оболочками.

Взаимодействие частично заполненных оболочек ионов переходных металлов с электронами окружающих их ионов или молекул играет существенную роль в типе катализа, который рассматривается в данной книге. Поэтому, очевидно, подходящие катализаторы должны встречаться в *d*-рядах значительно чаще, чем среди лантаноидов. По этой причине в дальнейшем все внимание будет сосредоточено на переходных металлах с частично заполненными *d*-орбиталями.

3.2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СВОБОДНЫХ ИОНОВ

Рассмотрим волновые функции и энергетические уровни свободных ионов переходных металлов. Как уже упоминалось ранее, уравнение Шрёдингера нельзя точно решить для многоэлектронных систем главным образом вследствие математических трудностей,

возникающих при учете кулоновского взаимодействия между разными электронами. Но было найдено удовлетворительным допущение, что более тяжелые атомы могут быть построены путем заполнения соответствующим числом электронов набора *водородоподобных* орбиталей с учетом принципа Ауфбау и принципа исключения Паули. Принцип Ауфбау требует, чтобы орбитали заполнялись в порядке увеличения их энергии; принцип Паули утверждает, что в многоэлектронной системе никакие два электрона не могут иметь все четыре одинаковых квантовых числа. Как следствие этого два электрона могут в пространстве занимать орбиталь Ψ_{n,l,m_l} с условием, что их квантовые числа m_s различны, а именно $m_s = +{}^1/_2$ и $m_s = -{}^1/_2$. В этом случае говорят, что два электрона имеют *спаренные спины*.

3.2.1. Электронная конфигурация многоэлектронных ионов

Электронная конфигурация атома или иона определяется способом размещения имеющихся электронов на данном наборе орбиталей. Порядок заполнения водородоподобных орбиталей, очевидно, зависит от их энергий. Примем, что важным следствием межэлектронного отталкивания является снятие орбитального вырождения, наблюдаемого в решении волнового уравнения для атома водорода. В то время как все орбитали атома водорода, имеющие одно и то же значение главного квантового числа, являются вырожденными [см. уравнение (2.18)], для более тяжелых атомов энергия возрастает в ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \ldots .$$

(Отметим, что $4s < 3d$.) При записи электронных конфигураций обычно принято пренебрегать полностью заполненными оболочками, так как большинство свойств (связь, реакционная способность, спектры, магнетизм и т. д.) зависит лишь от электронов внешней оболочки (валентных электронов). Таким образом, электронная конфигурация нескольких атомов первого ряда периодической системы элементов записывается следующим образом:

$$\mathrm{H}\,(1s^1);\ \mathrm{He}\,(1s^2);\ \mathrm{Li}\,(2s^1);\ \mathrm{Be}\,(2s^2);\ \mathrm{B}\,(2s^2 2p^1);\ \mathrm{C}\,(2s^2 2p^2).$$

Обратный порядок значения энергии $3p < 4s < 3d$ является причиной появления первого ряда переходных элементов (после калия и кальция). Однако порядок орбиталей не фиксирован раз и навсегда, а зависит от числа имеющихся электронов. Так, хотя порядок заполнения следующий:

$$\mathrm{K}\,(4s^1);\ \mathrm{Ca}\,(4s^2);\ \mathrm{Sc}\,(4s^2 3d^1);\ \mathrm{Ti}\,(4s^2 3d^2),$$

$4s$-орбиталь не всегда стабильнее $3d$-орбитали. При потере переходным металлом электронов с валентной оболочки (т. е. при превращении его в ион) энергетический $3d$-уровень понижается и в действительности может стать ниже, чем $4s$-уровень. Так, из данных спектроскопии получается, что ион Ti^{3+} имеет оставшийся валентный электрон главным образом на $3d$-, а не на $4s$-орбитали.

3.2.2. Приближенные волновые функции

Угловая часть водородоподобных орбиталей имеет тот же вид, что и для самого атома водорода [уравнения (2.15) и (2.16)]. Однако радиальная часть волновых функций для более тяжелых атомов отличается от соответствующей функции атома водорода по двум основным причинам: 1) с увеличением атомного номера возрастает заряд ядра, увеличивая, таким образом, кулоновское притяжение между ядром и электронами; 2) электроны испытывают силы взаимного отталкивания. В очень грубом приближении последним можно пренебречь и описывать каждый электрон волновой функцией атома водорода, в которой учитывается только большая величина ядерного заряда Z (табл. 2.3). Очевидно, кулоновское притяжение между ядром и электронами переоценивается в этих так называемых волновых функциях нулевого порядка, так как любой отдельно взятый электрон существенно заслонен или экранирован от ядра другими электронами. Поэтому истинные орбитали простираются на значительно большие расстояния от ядра, чем можно было бы ожидать из волновых функций нулевого порядка. Экранирование различно для ns-, np-, nd-,... орбиталей. Это является причиной того, что эти орбитали имеют несколько отличающиеся энергии (см. предыдущий раздел).

Лучшее приближение к истинным орбиталям достигается при замене заряда ядра Z на эффективный заряд ядра ($Z—\sigma$), где σ — постоянная экранирования. Слейтер дал несколько простых правил для расчета постоянных экранирования и построения приблизительных аналитических функций (*орбиталей Слейтера*) для более тяжелых атомов. Орбитали Слейтера (включая сферические гармоники и спин) имеют общую форму

$$\Psi = Nr^{n^*-1}\exp[-(Z-\sigma)r/n^*]Y(\theta, \varphi)\chi(s),$$

где n^* равно главному квантовому числу n для $n < 3$ и несколько меньше, чем n, при $n > 3$; N — нормировочная постоянная. Орбитали Слейтера широко используют в квантовохимических расчетах. *Правила Слейтера* для определения численных значений n^* и σ можно найти в большинстве соответствующих пособий (например, [5, 6]). Эти правила подобраны таким образом, чтобы без специального вычисления эффектов межэлектронного взаимодействия

получалось наилучшее соответствие с наблюдаемыми энергиями из спектров.

Несколько иное приближение было введено Хартри. В дифференциальном уравнении для радиальной функции атома водорода [уравнение (2.14)] член, отвечающий потенциальной энергии, заменяется экранирующим потенциалом V_{scr}, который соответствующим образом учитывает экранирующий эффект других электронов. Этот потенциал можно вычислить точно, если удается учесть межэлектронное отталкивание, т. е. если известны точные волновые функции всех других электронов. На первой стадии экранирующий потенциал для каждой орбитали рассчитывается приблизительно из волновых функций нулевого порядка для других электронов (или делается разумная оценка V_{scr}, которую, как показал опыт, можно сделать). С использованием этих приблизительных потенциалов вычисляют набор волновых функций, который является лучшим, чем орбитали нулевого порядка. Этот набор в свою очередь используют для расчета лучших потенциалов и т. д. Эту процедуру повторяют, пока орбитали n-набора не станут пренебрежимо мало отличаться от орбиталей $(n—1)$-набора. Полученные орбитали называют орбиталями *самосогласованного поля* (ССП). Они не имеют вида аналитических функций, и их представляют в виде таблиц.

3.3. ТЕРМЫ СВОБОДНОГО ИОНА

Термами называют энергетические уровни, возникающие из электронных конфигураций с частично заполненной внешней оболочкой из-за эффектов межэлектронного отталкивания. Они важны для интерпретации электронных спектров, так как последние появляются именно вследствие перехода между термами.

Рассмотрим частный случай d-оболочки. Если оболочка заполнена частично, то всегда имеется несколько возможностей распределить имеющиеся электроны среди пяти d-орбиталей. Каждое распределение называется *микросостоянием*. В соответствии с комбинаторикой имеется $\frac{10!}{n!(10-n)!}$-микросостояний для nd-электронов, если учитывать принцип исключения Паули. В качестве примера возьмем ион d^2 (например, V^{3+}). Всего для него имеется 45 микросостояний, и все возможные из них приведены в табл. 3.1. Пять d-орбиталей характеризуются их квантовыми числами m_l; для $m_s = +1/2$ используют символ $\uparrow$ (*спин вверх*), для $m_s = -1/2$ — символ $\downarrow$ (*спин вниз*). Смысл обозначений M_s и M_L будет пояснен позже.

Для всех этих распределений межэлектронное отталкивание неодинаково. Вследствие этого имеются различия в энергии, небольшие по сравнению с разницей энергий между оболочками и подоболочками. Некоторые микросостояния имеют точно (или

Таблица 3.1

Некоторые микросостояния d^2-конфигурации

$m_l =$	2	1	0	−1	−2	M_L	M_S
	↑	↑				3	1
	↑		↑			2	1
	↑			↑		1	1
	↑				↑	0	1
	↑	↓				3	0
	↓	↑				3	0
	↑	↓				4	0
					↑↓	−4	0

приблизительно) одинаковую энергию, и вместе они образуют терм. В основном состоянии атом будет иметь энергетически наиболее предпочтительный терм (минимальное межэлектронное отталкивание), другие термы соответствуют возбужденным состояниям. Вначале будут даны характеристики и обозначения микросостояний и термов, а затем продолжено обсуждение термов, возникающих из разных d^n-конфигураций.

3.3.1. Общий момент количества движения

Для классификации микросостояний и термов используют момент количества движения. В многоэлектронной системе моменты отдельных электронов взаимодействуют между собой своими магнитными полями. Подобно тому как полоска магнита поворачивается в некотором направлении при действии внешнего магнитного поля, так и каждый электрон вынужден сам «выстроиться» определенным образом в поле других электронов. Орбитальный и спиновый моменты количества движения отдельных электронов, как говорят, взаимодействуют; имеется два предельных случая такого взаимодействия. В первом случае взаимодействие между собой отдельных орбитальных моментов и спиновых моментов сильнее, по сравнению с взаимодействием между спиновым и орбитальным моментами каждого электрона порознь. Орбитальные моменты $\vec{l}$ всех электронов тогда образуют общий орбитальный момент $\vec{L}$; спиновые моменты $\vec{s}$ также образуют общий спиновый момент $\vec{S}$. По требованиям квантовой механики $\vec{L}$ и $\vec{S}$ также должны быть квантованы. Такой тип

связи применим главным образом к легким атомам (до атомного номера 30, что доказано спектроскопически). Он называется LS-связью или связью Рассела—Саундерса, по имени авторов, которые в середине двадцатых годов проделали работу по характеристике атомных спектров.

В другом предельном случае считают, что $\vec{l}$ и $\vec{s}$ каждого электрона связаны между собой и образуют момент $\vec{j}$ и что все $\vec{j}$ образуют общий момент количества движения $\vec{J}$. Эта $\vec{j}$—$\vec{j}$-связь, как оказалось, является разумным приближением для описания возбужденных состояний более тяжелых атомов. Истинная связь моментов количества движения для большинства элементов лежит где-то между двумя крайними случаями. Но в большинстве примеров, которые будут рассмотрены в дальнейшем, при классификации термов можно без опасений использовать схему Рассела—Саундерса.

Если заданы векторы моментов количества движения, то их связь можно выразить при помощи векторного сложения. Общий орбитальный момент

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i.$$

(Обычно принято использовать прописные буквы для многоэлектронных и строчные для одноэлектронных величин.)

Имеется значительная формальная аналогия между индивидуальным $\vec{l}$ и результирующим $\vec{L}$. Последний связан с квантовым числом L общего орбитального момента выражением [ср. с уравнением (2.23)]

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar, \tag{3.1}$$

где L может быть нулем или положительным целым $\leqslant \Sigma l_i$. Для $\vec{L}$ разрешены только некоторые ориентации в пространстве, такие, что проекция вектора на выбранную ось (например, ось z) должна быть равна $M_L\hbar$, где

$$M_L = L,\ L-1,\ L-2,\ L-3, \ldots, -L. \tag{3.2}$$

По правилам векторного сложения и вследствие ограничений на m_l получается, что M_L всегда можно вычислить как алгебраическую сумму $m_{l,i}$ отдельных электронов

$$M_L = \sum_i m_{l,i}\,. \tag{3.3}$$

Это показано на рис. 3.1 для двух d-электронов ($l = 2$), когда m_l может иметь значения 2, 1, 0, —1, —2 [см. уравнение (2.24)]. Предположим, что вектор $\vec{a}$ представляет орбитальный момент $\vec{l}$

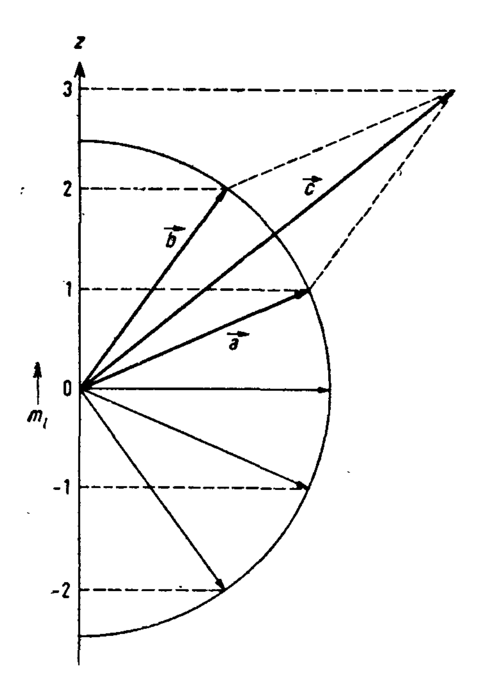


Рис. 3.1. Векторное сложение орбитальных моментов количества движения $\vec{l}$ двух d-электронов (векторы $\vec{a}$ и $\vec{b}$) дает общий орбитальный момент количества движения $\vec{L}$ (вектор $\vec{c}$).

M_L (z-я компонента $\vec{L}$) — арифметическая сумма отдельных $m_{l,i}$.

электрона 1, а вектор $\vec{b}$ — электрона 2. Ордината на рис. 3.1 означает проекцию вектора на ось z в единицах $\hbar$, которая совпадает с магнитным квантовым числом m_l. В случае, представленном на рисунке, электрон 1 имеет $m_{l,1} = 1$, а электрон 2 имеет $m_{l,2} = 2$. Вектор $\vec{c}$ является векторной суммой $\vec{a}$ и $\vec{b}$, следовательно, он представляет общий момент количества движения $\vec{L}$. Его z — компонента (в единицах $\hbar$) дает M_L, показывая что $M_L = m_{l,1} + m_{l,2} = 3$. Общий спиновый момент количества движения определяется в виде

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i ,$$

где

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar. \tag{3.4}$$

Общее квантовое число спинового момента S может быть нулем, положительным целым или полуцелым. Разрешенные ориентации $\vec{S}$ таковы, что проекциями на ось z являются величины $M_s\hbar$, причем

$$M_S = S,\ S-1,\ S-2,\ S-3, \ldots, -S \tag{3.5}$$

и

$$M_S = \sum_i m_{s,\,i}. \qquad (3.6)$$

При суммировании отдельных орбитальных и спиновых моментов можно пренебречь полностью заполненными оболочками и подоболочками, так как их общие моменты всегда скомпенсированы и имеют нулевые значения. В качестве примера рассмотрим полностью заполненную $3p^6$-подоболочку иона переходного металла. Имеется только одна возможность разместить шесть электронов на трех $2p$-орбиталях, по два электрона со спаренными спинами на каждой. Очевидно, общий спин равен нулю. Имеются два электрона с орбитальным моментом $m_l = 1$, два с $m_l = -1$ и два с $m_l = 0$, и поэтому $M_L = 2\times 1 + 2\times(-1) + 0 = 0$. Из уравнения (3.2) следует, что число допустимых проекций L на ось z равно $2L + 1$. Так как для $3p^6$-подоболочки возможна только одна проекция ($M_L = 0$), то $2L + 1 = 1$ и, следовательно, $L = 0$; таким образом, орбитальный момент заполненной подоболочки также равен нулю.

В приложении 3.1 в конце данной главы в таблице приведены моменты количества движения и соответствующие квантовые числа. Формальная аналогия между формулами для одноэлектронных орбиталей и многоэлектронных термов помогает их запоминанию.

3.3.2. Символы термов Рассела—Саундерса

Квантовые числа L и S, рассмотренные в предыдущем разделе, используют для обозначения термов в виде *символов Рассела—Саундерса*:

$$^{2S+1}L.$$

Как и для отдельных электронов, для обозначения некоторых значений L используют буквы*:

L:	0	1	2	3	4	5 ...
Символ:	S	P	D	F	G	H ...

Верхний индекс $(2S + 1)$ в обозначении терма известен как *мультиплетность терма*; она равна числу неспаренных электронов плюс единица. Термы с $(2S + 1) = 1, 2, 3,...$ называют *синглетом*, *дублетом*, *триплетом* ... (Эти названия берут начало из спектроскопии; этот вопрос будет еще рассмотрен в разд. 3.4.) Так, символ ^{3}P означает триплетный P-терм, ^{1}G — синглетный G-терм и т. д. Термы с квантовыми числами L и S состоят из $(2L + 1)(2S + 1)$-микросостояний, которые в первом приближении* имеют одина-

* Использование одних и тех же букв S и S соответственно для обозначения терма и квантового числа неудачно, но сложилось исторически, а затем укоренилось; для предотвращения путаницы используют прямые буквы для термов и курсивные для квантовых чисел.

ковую энергию. Это следует из уравнений (3.2) и (3.5): любая из разрешенных $(2L+1)$-ориентаций общего орбитального момента $\vec{L}$ может комбинироваться с любой из $(2S+1)$-ориентаций общего спинового момента $\vec{S}$, причем энергия зависит только от абсолютных величин $\vec{L}$ и $\vec{S}$, но не от их ориентации в пространстве. Микросостояния характеризуются квантовыми числами M_L и M_S, которые получаются из уравнений (3.3) и (3.6); они приведены в качестве примера в таблице 3.1.

3.3.3. Термы, возникающие из d^n-конфигураций

Перейдем к проблеме определения того, как из данной d^n-конфигурации возникают термы. Процедура будет показана на примере иона d^2. Она включает следующие стадии:

1) Запись всех возможных микросостояний, которые соответствуют принципу Паули, и величин M_L и M_S этих состояний; это систематически проделано в табл. 3.2, где каждый электрон обозначен крестиком $\times$. Так как каждый электрон может иметь $m_s = +^1/_2$ или $m_s = -^1/_2$, то имеется четыре возможности расположить спины в каждом ряду, а именно $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$, что соответственно дает $M_S = 1, 0, 0, -1$. Это, конечно, не так для микросостояний с двумя электронами на одной орбитали; они должны иметь $M_S = 0$ (спины спарены). Отметим, что некоторые комбинации M_L и M_S могут встречаться несколько раз.

2) Выбор из микросостояний с наибольшей величиной M_L одного с максимальным M_S Для d^2 это будет $M_L = 4$, $M_S = 0$ ($M_L = 4$ несовместимо с $M_S \neq 0$ вследствие принципа Паули). Уравнения (3.2) и (3.5) показывают, что существует терм с $L = M_{L,\max} = 4$ и $S = M_{S,\max} = 0$, т. е. ^{1}G-терм. Этот терм также включает микросостояния с $M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$, каждое с $M_S = 0$ (всего 9 микросостояний). Следует вычесть микросостояния с этими комбинациями из общего их числа 45.

3) Выбор из оставшегося набора микросостояний с наибольшим M_L одного с наибольшим M_S. Для d^2 это оказывается $M_L = 3$, $M_S = 1$, т. е. ^{3}F-терм. Этот терм включает микросостояния, которые возможны как комбинации $M_L = \pm3, \pm2, \pm1, 0$ и $M_S = \pm1, 0$, причем их всего $(2L+1)(2S+1) = 7\times 3 = 21$. Снова необходимо их вычесть и повторять процедуру до исчерпания числа микросостояний. Получается следующий результат: вследствие межэлектронного отталкивания конфигурация d^2 расщепляется на термы ^{3}F, ^{3}P, ^{1}G, ^{1}D и ^{1}S.

* Небольшие различия в энергии, являющиеся следствием спин-орбитального взаимодействия, будут обсуждены в разд. 3.4.

Таблица 3.2

45 микросостояний конфигурации d^2

$m_l=$	2	1	0	−1	−2	M_L	M_S
	×	×				3	1, 0, 0, −1
	×		×			2	1, 0, 0, −1
	×			×		1	1, 0, 0, −1
	×				×	0	1, 0, 0, −1
		×	×			1	1, 0, 0, −1
		×		×		0	1, 0, 0, −1
		×			×	−1	1, 0, 0, −1
			×	×		−1	1, 0, 0, −1
			×		×	−2	1, 0, 0, −1
				×	×	−3	1, 0, 0, −1
	××					4	0
		××				2	0
			××			0	0
				××		−2	0
					××	−4	0

Если имеется только один d-электрон (d^1), его можно разместить в 10 возможных положениях, спином вверх или вниз, на любой из пяти d-орбиталей. Комбинацией с наибольшими M_L и M_S является $M_L = m_l = 2$, $M_S = m_s = {}^1/_2$, что указывает на ^{2}D-терм; все другие микросостояния являются частью этого терма. Таким образом, конфигурация d^1 приводит всего к одному терму ^{2}D. С увеличением числа электронов число возможных их расположений резко возрастает. Для трех электронов имеется 120 микросостояний, для четырех — 210, для пяти — 256 (для оболочки, заполненной более чем наполовину, т. е. $n > 5$, число микросостояний снова уменьшается). Пропорционально этому увеличивается время, необходимое для вывода термов. К счастью, это было уже сделано однажды, и термы всех возможных конфигураций можно найти в таблицах. В табл. 3.3 приведены термы d^n-конфигураций.

Из таблицы видно, что конфигурация d^{10-n} приводит к тем же термам, что и d^n. Это может быть понято в рамках так называемого *дырочного формализма*. С точки зрения электростатики *дырки* в оболочках, заполненных более чем наполовину, можно рассматривать как позитроны. Они отталкиваются один от другого точно так же, как электроны. Очевидно, то же соответственно имеет место и для конфигураций p^n и p^{6-n}, так же как и для f^n и f^{14-n}.

Таблица 3.3

Термы, возникающие из d^n-конфигураций

Конфигурация	Термы						
d^1, d^9	^2D						
d^2, d^8	^3F	^3P					
	^1G	^1D	^1S				
d^3, d^7	^4F	^4P					
	^2H	^2G	^2F	$2\times{}^2D$	^2P		
d^4, d^6	^5D						
	^3H	^3G	$2\times{}^3F$	^3D	$2\times{}^3P$		
	^1I	$2\times{}^1G$	^1F	$2\times{}^1D$	$2\times{}^1S$		
d^5	^6S						
	^4G	^4F	^4D	^4P			
	^2I	^2H	$2\times{}^2G$	$2\times{}^2F$	$3\times{}^2D$	^2P	^2S

3.3.4. Термы основных состояний d^n-конфигураций

До сих пор было рассмотрено, каким образом из конфигурации возникают термы, но вопрос, в каком порядке по энергии они располагаются, не был затронут. Особенно важно знать наинизший терм, так как именно он определяет основное состояние рассматриваемого атома или иона. Чтобы найти основное состояние, можно применить правила Хунда, которые обеспечивают минимальное отталкивание между электронами, если они удалены один от другого как можно дальше. Правила Хунда утверждают:

1) из всех термов конфигурации терм с максимальной спиновой мультиплетностью является наинизшим;

2) из всех термов с максимальной мультиплетностью наинизшим является терм с наибольшим орбитальным моментом количества движения.

На этих правилах основана следующая процедура, позволяющая быстро записать основной терм d^n-конфигурации (или любой другой конфигурации). По горизонтали перечисляют величины m_l-орбиталей рассматриваемой незаполненной оболочки (см. табл. 3.4). Начиная слева заполняют эти орбитали имеющимися электронами. Сначала на каждую орбиталь помещают по одному электрону, а если спаривание необходимо, то его начинают с правой стороны (здесь учитываются оба правила Хунда). Величины m_l неспаренных электронов затем складывают алгебраически; их сумма $M_{L,\max} = L$, и терму приписывают соответствующую

Таблица 3.4

Основные термы d^n-конфигураций

Конфигурация	m_l 2	1	0	−1	−2	L	Основной терм
d^1	↑					2	^2D
d^2	↑	↑				3	^3F
d^3	↑	↑	↑			3	^4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	^5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	^6S
d^6	↑	↑	↑	↑	↑↓	2	^5D
d^7	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	3	^4F
d^8	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	3	^3F
d^9	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	2	^2D

букву. Мультиплетность терма определяется числом неспаренных электронов плюс 1 (снова следствие дырочного формализма).

3.3.5. Энергии термов и параметры Рака

Порядок других термов и их относительные энергии нельзя просто предсказать. Эти данные можно получить только как приближенные решения соответствующих волновых уравнений с введением члена, характеризующего отталкивание. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{n}\left(H_i^0 + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n} e^2/r_{ij}\right) \text{ при } i \neq j,$$

где $\mathcal{H}^0_i$ — гамильтониан атома водорода для каждого из n электронов, а e^2/r_{ij} выражает величину отталкивания между электронами i и j. Приближенное решение задачи можно получить при использовании теории возмущений первого порядка. Вначале систему рассматривают как такую, в которой электроны не взаимодействуют; затем при помощи оператора возмущения вычисляют влияние отталкивания. В литературе этот способ известен как *слейтеровская теория атомов и ионов.* Здесь же лишь кратко будут перечислены результаты этих длинных математических расчетов [6, 7]. Энергетические уровни конфигурации (термы) задаются как функции параметров A, B и C. Эти параметры, которые были введены Рака, являются линейными комбинациями радиальных функций, которые появляются в ходе вычисления возмущения.

Энергетические уровни d^2-конфигурации, например, задаются уравнениями (3.7); соответствующие данные для всех других d^n-конфигураций можно найти в литературе (например, [6]).

$$
\begin{aligned}
{}^3\mathrm{F} &\triangleq A - 8B \\
{}^3\mathrm{P} &\triangleq A + 7B \\
{}^1\mathrm{G} &\triangleq A + 4B + 2C \\
{}^1\mathrm{D} &\triangleq A - 3B + 2C \\
{}^1\mathrm{S} &\triangleq A + 14B + 7C
\end{aligned} \qquad (3.7)
$$

Для каждого атома или иона параметры Рака имеют разный вид. Наиболее важными являются B и C, так как они определяют энергетическую разницу между термами и, следовательно, положение спектральных линий соответствующих переходов. Их можно получить из эмиссионных спектров свободных ионов, подгоняя уравнения (3.7) к экспериментальным значениям энергии термов методом наименьших квадратов. Для первого ряда переходных элементов B варьирует в интервале 560—1240 см$^{-1}$, а отношение C/B обычно равно примерно 4 [1].

3.4. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В разд. 3.3.2 при введении схемы взаимодействия Рассела — Саундерса не учитывалось, что общий орбитальный момент $\vec{L}$ и общий спиновый момент $\vec{S}$ также взаимодействуют, давая общий момент количества движения $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Энергия этих взаимодействий обычно мала ($\sim 10^2$ см$^{-1}$) по сравнению с разницей энергий между термами ($\sim 10^4$ см$^{-1}$). Это является причиной того, что в первом приближении можно не учитывать это взаимодействие при использовании символов Рассела — Саундерса. Однако спин-орбитальное взаимодействие играет значительную роль при определении тонких магнитных свойств многих соединений переходных металлов (см. разд. 5.3).

Физический смысл спин-орбитального взаимодействия заключается в том, что $\vec{L}$ может иметь лишь некоторые квантованные направления в магнитном поле, определяемом $\vec{S}$, и наоборот. Как и во всех предыдущих случаях, момент $\vec{J}$ также связан с квантовым числом J выражением

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar,$$

где J может иметь все целые и полуцелые значения между $(L+S)$ и $(L-S)$ $J = L+S,\ L+S-1,\ L+S-2, \ldots,\ L-S.$ (3.8)

Проекциями на ось z являются величины $M_J \hbar$, где

$$M_J = J,\ \ J-1,\ \ J-2,\ \ J-3, \ldots,\ -J \tag{3.9}$$

и

$$M_J = M_L + M_S. \tag{3.10}$$

Из уравнения (3.8) следует, что терм с данными квантовыми числами L и S может иметь $(2S+1)$ разных значений J и, следовательно, общий момент $\vec{J}$. С различными $\vec{J}$ связаны несколько отличающиеся значения энергии. Это значит, что терм расщепляется на $(2S+1)$ относительно близких подуровней (часто называемых состояниями*). Имеется одно исключение: терм $L = 0$ (S-терм) никогда не расщепляется. Причина этого заключается в том, что при нулевом орбитальном моменте количества движения отсутствует и магнитное поле, которое заставляло бы спиновый момент принимать определенные дискретные ориентации.

Оптические спектры появляются вследствие переходов между термами. Если соответствующие термы состоят из $(2S+1)$ энергетически близких компонент, то спектры обнаруживают не одиночные линии, а мультиплеты. Отсюда берет название *мультиплетность* символа $(2S+1)$ в обозначении Рассела—Саундерса. (Разрешены лишь переходы между термами с равной спиновой мультиплетностью.)

Различные состояния терма характеризуются добавлением к обозначению терма Рассела—Саундерса квантового числа J в качестве еще одного индекса. Основной терм d^2-конфигурации, ^3F $(L = 3,\ \ S = 1)$, включает состояния [уравнение (3.8)]:

$$^3F_4,\ ^3F_3,\ ^3F_2.$$

Для термов конфигураций с оболочками, заполненными менее чем наполовину, состояние с наименьшим значением J имеет наинизшую энергию; для оболочек, заполненных более чем наполовину, справедливо обратное (третье правило Хунда). Заполненные наполовину оболочки дают S-термы, которые не расщепляются.

Энергетическая разница между соседними уровнями J равна λJ_i, где J_i — наибольшее из двух рассматриваемых квантовых чисел (см. рис. 3.2). Это утверждение называется *правилом интервалов Ланде*. Параметр λ известен как константа спин-орбиталь-

* В литературе существует некоторая неразбериха в названиях термов, состояний и микросостояний; здесь использована наиболее принятая номенклатура.

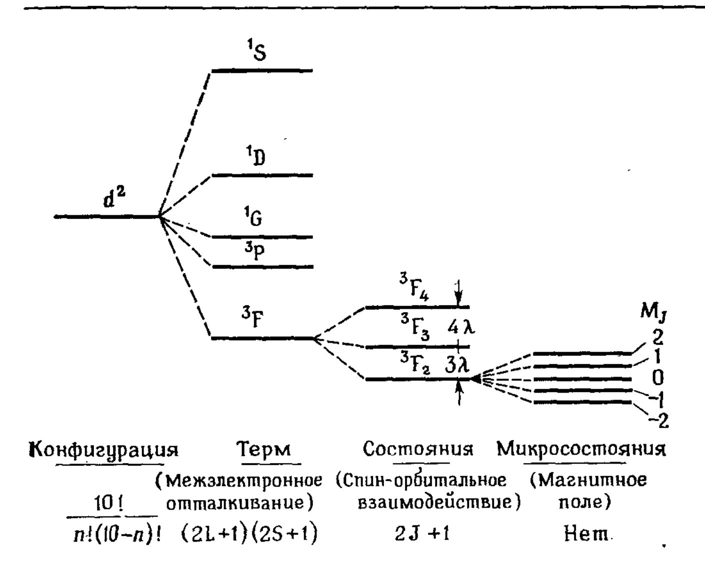


Рис. 3.2. Расщепление конфигурации.

В качестве примера рассмотрен случай d^2. Числа в последней строке означают вырожденность.

ного взаимодействия. Он является действительно постоянным для любого данного терма, но может изменяться для одного и того же иона от одного терма к другому. Следует отметить, что расщепление терма на состояния удовлетворяет правилу центра тяжести; другими словами, если ΔE_J есть разница в энергиях между основным термом и состоянием с квантовым числом J, то

$$\sum_{J=L-S}^{L+S} \Delta E_J = 0.$$

Значения констант спин-орбитального взаимодействия, полученные из мультиплетной структуры эмиссионных спектров, сведены в таблицы [2]; λ возрастает с увеличением атомного номера. Для более тяжелых металлов (особенно лантаноидов) энергия спин-орбитального взаимодействия становится сравнимой с энергией межэлектронного отталкивания (при этих условиях схема взаимодействия Рассела—Саундерса не работает).

Наконец, надо отметить, что каждое состояние, возникающее из терма, все еще является $(2J+1)$-кратно вырожденным [см. уравнение (3.9)]. Другими словами, $(2J+1)$ допустимых ориентаций общего момента количества движения имеют одинаковую энергию. Это последнее вырождение снимается лишь внешним магнитным полем. В этом случае расстояние между соседними уровнями равно $g\beta H_0$, т. е. пропорционально величине напряженности

магнитного поля H_0. Параметр g есть фактор расщепления Ланде, а β — магнетон Бора. Для доступных в лаборатории магнитных полей расщепление компонент состояний при действии внешнего магнитного поля есть величина, примерно равная 1 $см^{-1}$. Это и лежит в основе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и связанных с ним измерений (см. разд. 6.4.2).

На рис. 3.2 приведена примерная картина расщепления для случая d^2-конфигурации; для ясности масштаб различных расщеплений не соблюдается.

3.5. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В гомогенном катализе в основном имеют дело не со свободными ионами переходных металлов, а с их комплексами. В комплексах центральный ион металла связан с некоторым числом ионов или нейтральных молекул, причем в целом это соединение сохраняет индивидуальность в растворе. Вместо термина *комплекс* используют его синонимы: *координационное соединение* или *координационный кластер*. Ионы и молекулы, окружающие центральный ион, обычно называют *лигандами*. Типичными лигандами являются Cl^-, Br^-, CN^-, H_2O, NH_3, $(C_6H_5)_3P$, C_2H_4. Для связи с центральным металлом нейтральные молекулы используют неподеленные пары электронов или электроны π-орбиталей. Известны также и хелатные лиганды, подобно этилендиамину и ацетилацетонат-аниону, которые связаны с ионом металла двумя своими атомами и называются *бидентатными лигандами*. Соответственно диэтилентриамин может действовать как тридентатный, а триэтилентетрамин — как тетрадентатный лиганды

$H_2\dot{N}$–CH_2–CH_2–$\dot{N}H_2$ $[H_3C$–$C(=O)$–CH=$C(O)$–$CH_3]^-$

Число лигандов, которые могут находиться вокруг иона металла, называется *координационным числом*. Хотя ионы металлов имеют характерные координационные числа, один и тот же центральный ион может иметь разные координационные числа в зависимости от природы лигандов; типичным примером является кобальт в комплексах $[CoCl_4]^{2-}$ и $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

Координационные соединения могут быть заряженными или нейтральными; это непосредственно связано с валентностью центрального атома металла. Обычно валентность характеризуют как формальный положительный заряд на металле, определяемый приписыванием лигандам отрицательных зарядов и рассмотре-

нием общего баланса заряда. Так, в $[CoCl_4]^{2-}$ каждому атому хлора приписывают один отрицательный заряд; следовательно, ион металла двухзарядный. Формальный заряд часто обозначают римской цифрой в скобках, особенно если название соединения записывается полностью, например гексамминкобальт(III)хлорид, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, или пентакарбонилтрифенилфосфинхром(0), $[Cr(0)(CO)_5P(C_6H_5)_3]$. Формальная валентность металла в комплексе иногда лишь грубо коррелирует с электронным распределением в соединении; обычно заряд распределен по лигандам. Классическим примером является ион ванадила $[V(IV)O(H_2O)_5]^{2+}$, для которого расчеты молекулярных орбиталей показывают, что на металле локализован примерно лишь один положительный заряд; вычисленное распределение заряда имеет вид

$$V^{+0,97}O^{-0,60}(5H_2O)^{+1,63}\ [3].$$

Строение большого числа комплексов переходных металлов было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Оказывается, что наиболее обычным способом расположения шести лигандов вокруг атома металла является более или менее искаженный октаэдр с атомом металла в центре. Четыре лиганда в основном располагаются в вершинах тетраэдра или плоского квадрата, причем снова атом металла находится в центре; пять лигандов могут образовывать тригональную бипирамиду или тетрагональную пирамиду. Методами оптической спектроскопии, ЭПР и магнитной восприимчивости было доказано, что приблизительно такая же симметрия комплексов сохраняется и в растворе. Термин «приблизительная симметрия» требует пояснений. Обозначения октаэдрический», «тетраэдрический» и т. д. используют вне зависимости от того, одинаковы лиганды или нет. Более того, при установлении симметрии рассматривают только атомы, ближайшие к центральному атому металла. Таким образом, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4Br_2]^+$ или $[Co(en)_3]^{3+}$ рассматривают как октаэдрические комплексы. (Обозначение «en» обычно используют для бидентатного лиганда этилендиамина.)

Лиганды оказывают воздействие на электроны металла двумя способами: через электростатическое поле их отрицательных зарядов и за счет образования более или менее ковалентной связи. Для описания электронной структуры комплексов переходных металлов были развиты два основных приближения, причем каждое из них учитывает главным образом какой-либо один из способов воздействия лигандов.

Теория поля лигандов полагает, что электростатическое поле лигандов производит дополнительное потенциальное возмущение электронов свободного иона металла. Детальные изменения в электронной структуре металла зависят от симметрии возмущающего потенциала, который, очевидно, определяется распределением лигандов вокруг центрального иона. Ясно, что это приближение при-

годно для описания центрального атома и поэтому является особенно удобным для описания и предсказания тех свойств комплексов переходных металлов, которые главным образом зависят от электронной структуры металла: спектров поглощения, магнитной восприимчивости и, в некоторой степени, термодинамических свойств.

Теория молекулярных орбиталей (МО) рассматривает перекрывание между орбиталями металла и лигандов и описывает обобществленную электронную плотность между ними. Другими словами, она рассматривает главным образом связь в координационных соединениях, учитывая степень ковалентности и участие как σ-, так и π-связей. Расчеты молекулярных орбиталей, особенно для комплексов переходных металлов, значительно упрощаются при учете симметрии. Большое значение для понимания большинства физических и химических свойств комплексов переходных металлов имеет симметрия в расположении лигандов. Математическим формализмом, в котором наличие симметрии выражается наиболее просто, является *теория групп*. Поэтому эта теория является главной даже при качественном рассмотрении координационных соединений. По этой причине (и в помощь читателю, не знакомому с теорией групп), прежде чем теория поля лигандов и теория МО будут детально обсуждены в гл. 5 и 6, в гл. 4 будет дано краткое описание большинства важнейших принципов и положений теории групп.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.1. МОМЕНТЫ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ И КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Одноэлектронные орбитали	Многоэлектронные термы
Орбитальный момент: $\vec{l}$	$\vec{L} = \sum_i \vec{l_i}$
$\lvert\vec{l}\rvert = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$	$\lvert\vec{L}\rvert = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar$
$l = (n-1), (n-2), \ldots, 0$	L — положительное целое $\leqslant \sum_i l_i$ или нуль
$m_l = l, l-1, l-2, \ldots, -l$	$M_L = L, L-1, L-2, \ldots, -L$
	$M_L = \sum_i m_{l,i}$
Спиновый момент: $\vec{s}$	$\vec{S} = \sum_i \vec{s_i}$
$\lvert\vec{s}\rvert = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$	$\lvert\vec{S}\rvert = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar$
$s = {}^1/_2$	S — положительное целое или полуцелое $\leqslant \sum_i s_i$ или нуль
$m_s = \pm {}^1/_2$	$M_S = S, S-1, S-2, \ldots, -S$
	$M_S = \sum_i m_{s,i}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Figgis B. N.*, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., New York, 1966, Ch. 3.
2. *Dunn T. M.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1441 (1961).
3. *Ballhausen C. J.*, *Gray H. B.*, Inorg. Chem., **1**, 111 (1962).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

4. *Cotton F. A.*, *Wilkinson G.*, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publ., New York, 3. ed., 1972.
5. *Козман У.* Введение в квантовую химию. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960.
6. *Griffith J. S.*, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, 1961.
7. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1960, vol. I и II.

4. Симметрия и теория групп

4.1. ПОНЯТИЕ ГРУППЫ

Теория групп является областью математики; для нематематика она представляет собой абстрактное средство для оперирования с наборами абстрактных *элементов*, которые вводятся по некоторым определенным правилам. Здесь рассмотрены только некоторые практические аспекты теории групп, а все выводы и доказательства приведены в специальной литературе, указанной в конце главы. Другими словами, теория групп будет использована лишь как метод, а не как область научной дисциплины. Поскольку придется пользоваться терминологией теории групп, то вначале дан минимум основ, необходимых для их понимания.

Математическая группа состоит из набора элементов A, B, C...; правила для комбинирования с двумя любыми элементами для образования *произведения* таковы, что:

1) любое *произведение* двух элементов и *квадрат* каждого элемента являются членами группы;

2) выполняется ассоциативный закон алгебры, т. е.

$$A(BC) = (AB)C;$$

3) группа содержит единичный элемент E, такой, что $EX = XE = X$ для любого элемента X группы;

4) каждый элемент X имеет ему обратный X^{-1}, такой, что

$$XX^{-1} = X^{-1}X = E.$$

При этих четырех условиях для набора элементов A, B, C... как группы необходимо определить произведение и квадрат между элементами. Дело в том, что в теории групп операция образования произведения может быть (а может и не быть) умножением в обычном арифметическом смысле. Это лучше проиллюстрировать некоторыми простыми примерами.

Четыре числа 1, -1, i и $-i$ образуют группу, если закон комбинирования (образования произведения) есть простое умножение в обычном смысле и единичным элементом является 1. Легко заметить, что выполняются все четыре условия, определяющие группу: произведение двух любых элементов (например, $1 \times -1 = -1$; $i \times -i = 1$) и квадраты (например, $-i \times -i = -1$) являются членами набора; справедлив ассоциативный закон; $1 \times (i \times -1) =$

$= (1 \times i) \times -1 = -i$; более того, $1 \times -i = -i \times 1 = -i$; и, наконец, элемент, обратный i, есть $-i$, так как $i \times -i = 1$ и т. д.

Набор всех целых, положительных, отрицательных чисел и нуля образует группу, если законом комбинирования является сложение и единичный элемент равен 0. Проверим определяющие группу свойства (1)—(4) для любых целых, например +320, —12 и +5. Произведение $+320 + (-12) = +308$, а также квадрат $(-12) + (-12) = -24$ являются членами набора. Далее $5 + (320 - 12) = (5 + 320) - 12$; $0 + 320 = 320 + 0 = 320$; $5 + (-5) = 0$.

Рассмотрим третий пример — *группу вращения*. Возьмем плоскую пластинку в форме правильного шестиугольника и рассмотрим те вращения, которые оставляют фигуру неизменной. Этому условию удовлетворяет поворот на $2\pi/6 = 60°$, а также вращение на 120°, 180° и т. д. Каждый поворот можно выразить как кратный первому вращению, т. е. $2\pi/6 = 60°$. Если обозначить поворот на 60° как C_6, то поворот на 120° можно представить как C_6^2, что означает, что получается такой же эффект, как если бы шестиугольник был дважды повернут на 60°. Всего возможно шесть поворотов: C_6^1, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5 и $C_6^6 = E$. Результат действия последнего поворота такой, как если бы шестиугольник совсем не вращался. Закон комбинирования (произведения) теперь требует *выполнить два вращения одно за другим*. Единичный элемент требует: *оставить шестиугольник неподвижным*; обратным элементом является поворот, возвращающий пластинку в первоначальное состояние до первого поворота, т. е. вращение в обратном направлении. Набор всех этих вращений удовлетворяет всем требованиям группы. Очевидно, существенным свойством пластинки, порождающим эту группу, является ее гексагональная симметрия.

Этот пример позволяет подойти близко к главной задаче — симметрии молекул координационных соединений.

4.2. ГРУППЫ СИММЕТРИИ

В данном разделе будет показано, что свойства симметрии любого соединения, имеющего некоторую симметрию, можно выразить таким образом, что они образуют элементы группы. Группы, в основе элементов которых лежат соображения симметрии, называются *группами симметрии*. (Группа вращения шестиугольника в третьем примере представляет одну из групп симметрии.) Важность того, что симметрия молекул образует основу для математических групп, заключается в том, что некоторые методы и результаты теории групп могут быть использованы для изучения симметричных молекул.

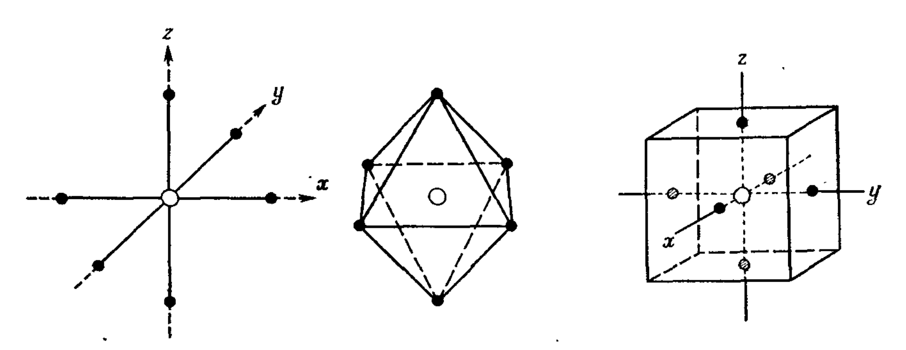


Рис. 4.1. Различные представления октаэдрического комплекса. ○ центральный ион; ● лиганды.

4.2.1. Операции и элементы симметрии

Рассмотрим комплекс переходного металла, имеющий шесть одинаковых лигандов, расположенных по вершинам октаэдра MX_6; такая молекула считается высокосимметричным объектом. Для математического определения ее симметрии поместим молекулу в декартову систему координат с началом координат на ядре центрального иона металла (рис. 4.1).

Важно ясно представить себе различие между операциями симметрии и элементами симметрии. *Операция симметрии* есть такое перемещение октаэдрического комплекса, после которого он остается в том же положении. Такой операцией является поворот вокруг оси z на $2\pi/4$; другой операцией является вращение на $2\pi/2$. Операции симметрии *генерируются элементом симметрии*, которым в данном случае является ось вращения четвертого порядка (коллинеарная оси z). Оси вращения обозначают символами C_n, причем индекс n определяет порядок оси. C_n генерирует n операций; для C_4 это

	C_4^1	$C_4^2=C_2$	C_4^3	$C_4^4=E$
Поворот на:	$2\pi/4$	$2\pi/2$	$3\times2\pi/4$	2π

Отметим, что операции C_4^1 и C_4^3 в некотором смысле аналогичны: обе они могут быть осуществлены лишь действием оси четвертого порядка. Положение, получаемое действием C_4^3, может быть также достигнуто операцией C_4^{-1} (вращение на 90° в обратном направлении). Поэтому эти две операции объединяют и записывают как $2C_4$, считая их классом*. Следует отметить, что операция C_4^2 приводит к тому же результату, что и действие оси второго порядка. Эта операция другого типа, и она сама образует класс. Операция

* Для более строгого определения классов см. [1].

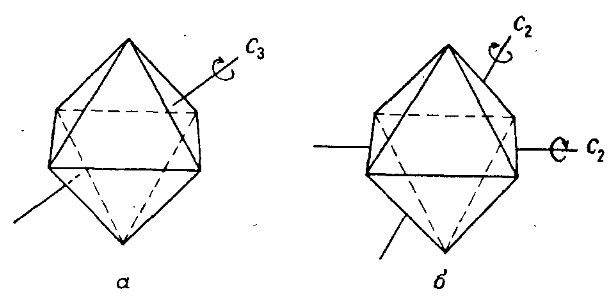


Рис. 4.2. Тройная и двойная оси в октаэдрическом комплексе.

C_4^4 дает тот же результат, как если бы комплекс не вращали; она также образует самостоятельный класс. В итоге получаем: элемент симметрии C_4 генерирует четыре операции симметрии, сгруппированные в три класса: $2C_4$, C_2 и E. В идеальном октаэдре имеются три оси четвертого порядка, совпадающие с тремя осями декартовых координат. Также имеются четыре тройные оси, причем каждая проходит через центры двух противоположных треугольных граней октаэдра. Одна из них показана на рис. 4.2, *а*. Каждый элемент C_3 генерирует операции C_3^1, C_3^2 и E. Очевидно, C_3^1 и C_3^2 принадлежат к одному классу. Таким образом, тремя операциями (каждая генерируемая тройной осью) являются $2C_3$ и E. Однако E уже была получена действием оси четвертого порядка, и новыми являются лишь $2C_3$. Кроме того, имеется шесть двойных осей, которые делят пополам противоположные ребра; они показаны на рис. 4.2, *б*. Каждая C_2 генерирует C_2^1 и E, новой операцией является C_2^1.

Начиная с осей вращения уже появляются 24 операции симметрии: E, $8C_3$, $6C_2$, $6C_4$, $3C_2^1(=3C_4^2)$. Их можно найти в табл. 4.6 (приложение 2), называемой таблицей *характеров*, которая детально будет обсуждена позднее.

В дальнейшем необходимо обсудить другие элементы симметрии, а именно зеркальные плоскости, центр инверсии и инверсионные оси.

Обращаясь к рис. 4.1, легко заметить, что плоскость xy является зеркальной плоскостью октаэдра. Если переместить любую точку, расположенную выше этой плоскости, в эквивалентную ей точку ниже этой плоскости и наоборот, то получится в итоге тот же октаэдр. Плоскости симметрии обозначают σ, причем каждая σ генерирует одну операцию симметрии, обозначаемую тем же символом σ. В октаэдре имеется 9 плоскостей; три из них перпендикулярны главным осям в плоскостях xy, xz и yz. Генерируемые ими операции все вместе образуют класс $3\sigma_h$*. Шесть других зеркаль-

---

* Индекс h происходит от слова «горизонтальный» (*horizontal*) в противоположность плоскости вертикальной (σ_v). Это различие имеет значение в соединениях, обладающих одной главной осью, см. разд. 4.2.2.

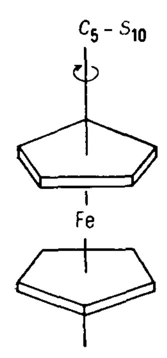


Рис. 4.3. Ферроцен.

ных плоскостей, называемых *диагональными* (они имеют индекс d), также образуют класс $6\sigma_d$. Их легче увидеть, если поместить октаэдр в куб (правая часть рис. 4.1). Представим себе этот куб разрезанным вдоль диагонали любой грани и другой диагонали, противоположной первой. Плоскость, определяемая этим «разрезом», есть *зеркальная плоскость октаэдра*; она делит пополам две оси, и в ней лежит третья.

Центр инверсии требует, чтобы любая точка с координатами x, y, z имела эквивалентную точку с координатами $-x$, $-y$, $-z$ (для октаэдра это очевидно). Символ элемента, так же как и операции симметрии, есть i.

Последним типом элементов симметрии являются *инверсионные оси*, обозначаемые S_n. Генерируемые ими операции несколько более сложны, и их лучше представить в две стадии: сначала вращение на $2\pi/n$, а затем отражение в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Такие оси имеются в октаэдрических комплексах, но проще увидеть действие S_n в молекуле другого типа, в ферроцене (рис. 4.3). Главной осью является C_5, но в то же время эта ось является осью S_{10}: вращение на $2\pi/10$ и отражение в плоскости, параллельной кольцам и включающей центральный ион, переносит любую точку верхнего пятичленного цикла в эквивалентную точку нижнего. Дальнейшее вращение на $2\pi/10$ и отражение переводит молекулу в состояние, которое может быть также результатом простого вращения на $2\pi/5$ исходной молекулы, то есть $S^2{}_{10} = C_5{}^1$.

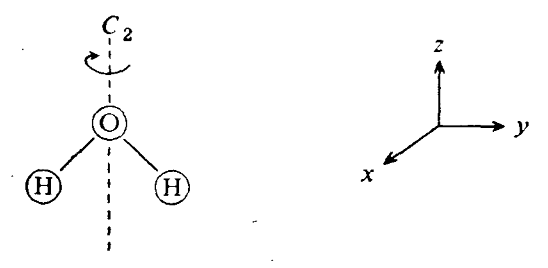
В октаэдре имеются четыре оси S_6, коллинеарные осям C_3 (см. рис. 4.2). Каждая генерирует $S_6{}^1$, $S_6{}^2 = C_3{}^1$, $S_6{}^3 = i$, $S_6{}^4 = C_3{}^2$, $S_6{}^5$ и $S_6{}^6 = E$. Однако $2C_3$ уже были получены действием тройных осей, а i и E уже пояснены. Таким образом, каждая S_6 генерирует $2S_6$ новых операций. Кроме того, октаэдр имеет три оси S_4, коллинеарные осям C_4, и каждая генерирует $S_4{}^1$, $S_4{}^2 = C_2$, $S_4{}^3$ и E, но из них новыми операциями являются только $2S_4$.

Вследствие наличия элементов симметрии — центра инверсии,

инверсионных осей и зеркальных плоскостей — генерируется на 24 операции симметрии больше, а именно i, $6S_4$, $8S_6$, $3\sigma_h$ и $6\sigma_d$, и, таким образом, для идеального октаэдра всего существует 48 операций (см. табл. 4.6, приложение 4.2).

Высокосимметричный октаэдрический комплекс позволяет ознакомиться со всеми элементами и операциями симметрии, связанными с симметрией молекулы. Естественно, что многие комплексы переходных металлов и большинство органических и неорганических молекул являются менее симметричными, и для них выполнимы лишь некоторые операции симметрии.

Так, молекула H_2O имеет только двойную ось и две взаимно перпендикулярные зеркальные плоскости. Одна зеркальная плоскость лежит в плоскости yz координатной системы (плоскость молекулы), другая в плоскости xz. Эти элементы симметрии порождают операции C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$, E:



Для молекул меньшей симметрии существуют некоторые правила размещения их в координатной системе. Начало координат берут в центре тяжести молекулы; за ось z принимают ось наивысшего порядка; другие координатные оси определяются правилом *правой руки* (рис. 2.2).

4.2.2. Точечные группы и классификация молекул

Полный набор операций симметрии, которым может удовлетворять молекула, образует *группу*. На относительно простом примере молекулы воды можно проверить, что четыре операции, C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$, E, действительно удовлетворяют требованиям математической группы (см. разд. 4.1).

Правило комбинирования двух любых операций для образования их произведения: выполнить две операции одну за другой. Рассмотрим произведение C_2 и $\sigma_v(yz)$. Возьмем любую точку молекулы с координатами x, y, z (координатная система молекулы H_2O приведена выше). Поворот на 180° вокруг оси z переведет эту точку в

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = z.$$

Последующее отражение в плоскости $\sigma_v(yz)$ приведет к

$$x'' = x; \qquad y'' = -y; \quad z'' = z.$$

Последний результат можно получить за одну операцию — отражением исходной точки в плоскости $\sigma_v(xz)$. Можно записать это как

$$\sigma_v (yz)\, C_2 = \sigma_v (xz), \tag{4.1}$$

т. е. произведение двух операций симметрии есть другая операция, входящая в набор, что является одним из требований группы. То же справедливо для всех других комбинаций в пределах набора.

В связи с уравнением (4.1) отметим, что порядок, в котором применяют операции симметрии, такой, в котором они записываются справа налево; в общем порядок имеет значение, хотя в данном случае это несущественно.

Ассоциативный закон, очевидно, справедлив для последовательного применения операций симметрии. Единичной операцией E является невыполнение никаких операций; в этом смысле эта операция будет использована далее все время. Наконец, операция, обратная данной, есть такая вторая операция, которая в точности «ликвидирует» действие первой. Очевидно, для отражения σ обратным элементом является само отражение σ, т. е. $E = \sigma\sigma$. Для вращения — это поворот в обратном направлении. Эти обратные повороты непосредственно не перечислены в списке операций симметрии для октаэдрического комплекса и молекулы воды в данном разделе, но они подразумеваются (вспомним, что действие C_4^3 аналогично C_4^{-1}, а C_3^1 — аналогично C_3^{-2} и т. д.).

Группы симметрии, с которыми обычно имеют дело, особенно подходят для изучения симметрии изолированных молекул или комплексов. Их определяют так, чтобы центр тяжести оставался инвариантным ко всем операциям симметрии, и называют *точечными группами*. Существуют другие группы симметрии, которые содержат элементы трансляции. Их используют в кристаллографии и называют *пространственными группами*.

Для всех возможных точечных групп введем теперь обозначения и их описание. После некоторого навыка любую молекулу можно легко приписать к какой-либо группе. Хотя группы состоят из операций симметрии, удобнее описывать их, перечисляя те элементы симметрии, которые определяют группу.

C_1: полное отсутствие симметрии
C_s: только одна зеркальная плоскость
C_i: только центр инверсии
C_n: только одна ось n-го порядка
D_n: ось n-го порядка; n перпендикулярных * двойных осей

* Выражения «перпендикулярный», «вертикальный», «горизонтальный» принимают по отношению к главной оси.

C_{nv}: ось n-го порядка; n вертикальных зеркальных плоскостей
C_{nh}: ось n-го порядка; n горизонтальных зеркальных плоскостей
D_{nh}: ось n-го порядка; горизонтальная зеркальная плоскость, n перпендикулярных двойных осей
D_{nd}: ось n-го порядка, n перпендикулярных двойных осей, вертикальные зеркальные плоскости, пересекающие двойные оси
S_{2n}: только одна $2n$-я инверсионная ось
T_d: симметрия правильного тетраэдра
O_h: симметрия правильного октаэдра
$D_{\infty h}$: линейные молекулы с зеркальной плоскостью, перпендикулярной оси молекулы
$C_{\infty v}$: линейные молекулы без зеркальной плоскости, перпендикулярной оси молекулы

Очевидно, все октаэдрические комплексы принадлежат группе O_h, тетраэдрические — T_d. Молекулу воды легко можно приписать к C_{2v}, молекулу этилена к D_{2h}, ацетилена — к $D_{\infty h}$ группам. Плоскоквадратный комплекс, например $[PtCl_4]^{2-}$, имеет симметрию D_{4h}; тригональная бипирамида — D_{3h}; тетрагональная пирамида — C_{4v} и т. д.

4.3. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУПП

4.3.1. Матрицы преобразования

Ранее было рассмотрено поведение общей точки с координатами x, y, z под действием операций симметрии группы молекулы воды, которая определена как группа C_{2v}. В теории групп этот вид симметрических преобразований осуществляется при помощи матричной алгебры. (Краткий обзор соответствующих правил матричной алгебры дан в приложении 4.1 в конце главы.)

Рассмотрим снова операции симметрии C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$ и E группы C_{2v} и изучим порознь их действие на некоторую точку xyz. Операция C_2 должна приводить к повороту на 180° вокруг оси z. Координаты новой точки можно записать точно:

$$\begin{aligned} x' &= -1x + 0y + 0z = -x, \\ y' &= 0x - 1y + 0z = -y, \\ z' &= 0x + 0y + 1z = +z. \end{aligned} \tag{4.2}$$

В матричном виде это записывается следующим образом:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ +z \end{bmatrix}$$

Применение правил умножения матриц дает уравнения (4.2). Квадратная матрица называется *матрицей преобразования*; она переводит координаты исходной точки в координаты новой. Таким

же образом могут быть получены матрицы преобразования для других операций C_{2v}; они имеют следующий вид:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \sigma_v(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Такой набор матриц преобразования также обладает свойствами математической группы, например [см. уравнение (4.1)]

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v(yz)\,C_2 = \sigma_v(xz).$$

Поэтому набор матриц преобразования, равным образом как и набор операций симметрии, представляет группу C_{2v}. Говорят, что набор матриц образует *представление* группы.

Очень важным свойством матрицы является ее *характер* (или *след*). Он равен сумме элементов на главной диагонали (от верхнего левого до правого нижнего членов). Для большинства задач достаточно знать набор характеров матриц преобразования. Характеры обозначают χ, и, таким образом, для данного выше представления C_{2v} имеем $\chi(E) = 3$, $\chi(C_2) = -1$, $\chi(\sigma_{xz}) = 1$, $\chi(\sigma_{yz}) = 1$. Для общего характера отдельного представления используют символ Г. Можно обобщить преставление C_{2v} общей точки xyz в следующем виде:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma(xyz)$	3	—1	1	1

Так как матрица преобразования E всегда единичная (все диагональные элементы равны 1), то характер E указывает на размерность представления, т. е. на размер матриц, образующих это отдельное представление.

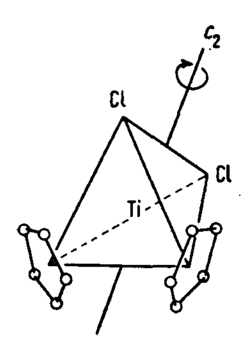


Рис. 4.4. Бис(η^5-циклопентадиенил)титандихлорид.

4.3.2. Волновые функции как базис представлений

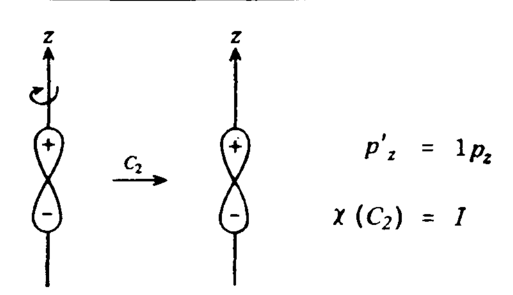
Не только обычную точку *xyz*, но и любую алгебраическую функцию или даже набор функций можно использовать как базис для представления группы. Другими словами, имеется бесконечное число разных представлений. Особый интерес, конечно, вызывают волновые функции как базис представления.

Рассмотрим следующую задачу. Комплекс переходного металла бис(η^5-циклопентадиенил)титандихлорид (рис. 4.4) принадлежит к той же группе симметрии, что и молекула воды*. Двойная ось проходит по биссектрисе углов Cl-Ti-Cl и Cp-Ti-Cp; имеются также две вертикальные зеркальные плоскости: одна, включающая Ti и два Cl, и другая, включающая Ti и два центра циклопентадиенильных колец. В качестве базиса представления группы C_{2v}, к которой принадлежит этот комплекс, будет использована p_z-орбиталь иона титана.

Алгебраический вид функций атомных орбиталей приведен в табл. 2.4, а их графическое описание в разд. 2.2.3. Обычное изображение орбиталей (в указанном двойном смысле, поясненном в подписи к рис. 2.4) в действительности представляет квадраты волновых функций; они имеют ту же симметрию, что и сами функции, при условии, что соответствующим образом учитывается изменение знака волновой функции. Таким образом, если необходимо знать, как изменяется p_z-орбиталь при операциях симметрии группы C_{2v}, надо применить эти операции к гантелеобразной орбитали. Начнем с операции C_2, что означает вращение на $2\pi/2$ вокруг двойной оси (оси z):

---

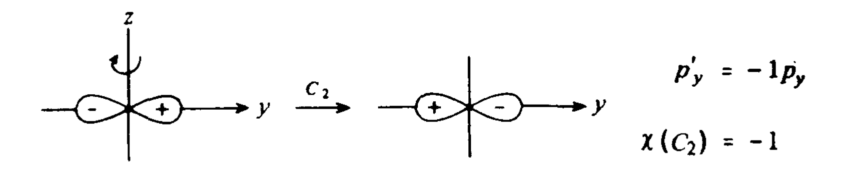
* Для многих целей оказывается удовлетворительным описание этого комплекса как *приблизительно тетраэдрического*, что означает, что центральный ион титана окружен четырьмя лигандами, расположенными приблизительно в вершинах тетраэдра. Однако учет того, что лиганды неодинаковые, приводит к понижению симметрии до C_{2v}.



Очевидно, матрица преобразования пока равна единице; в этом случае сама матрица и ее характер идентичны. Аналогично отражение в двух вертикальных зеркальных плоскостях оставляет орбиталь инвариантной, так же как, конечно, и E. Поэтому, используя как основу p_z-орбиталь, получим следующее одномерное представление:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v\ (xz)$	$\sigma_v\ (yz)$
$\Gamma(p_z)$	1	1	1	1

Представление, основанное на p_y-орбитали, приводит к другим результатам: C_2 трансформирует орбиталь к обратной



То же справедливо для отражения в σ_{xz}, тогда как σ_{yz} и E оставляют орбиталь неизменной. Полученное представление также является одномерным:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v\ (xz)$	$\sigma_v\ (yz)$
$\Gamma(p_y)$	1	—1	—1	1

4.3.3. Таблицы характеров и неприводимые представления

Особенно интересны некоторые так называемые *неприводимые представления*. Их число в каждой группе равно числу классов в этой группе. Термин «неприводимый» означает, что все другие представления являются приводимыми, т. е. их можно свести (или разделить) к неприводимым. Неприводимые представления каждой группы были определены раз и навсегда и наиболее важное их свойство — *характеры* — сведены в таблицы; это так называемые *таблицы характеров*. Они более или менее отражают важнейшие свойства группы и содержат всю информацию, необходимую для обсуждения молекулярной симметрии. Таблица характеров группы C_{2v} приведена ниже:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v\ (xz)$	$\sigma_v\ (yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

Группа C_{2v} есть группа относительно низкой симметрии. Имеется только четыре класса операций симметрии и, следовательно, только четыре неприводимых представления. Все они одномерные. Как можно видеть из приложения 4.2, где даны таблицы характеров групп, наиболее часто встречающихся в некоторых координационных соединениях, это не так для групп с более высокой симметрией.

Каждая группа имеет одно представление, для которого все характеры равны 1, — это так называемое *полносимметричное представление*. Что бы ни было базисом этого представления, при всех операциях симметрии оно остается неизменным. Примером этого является p_z-орбиталь в случае C_{2v}-симметрии. Говорят, что p_z-орбиталь в случае этой симметрии преобразуется как полносимметричное представление.

Тогда как обычно представление обозначают буквой Г, неприводимые представления обозначаются рукописными буквами, что указывает на их свойства симметрии. Эти обозначения были введены Р. С. Малликеном и имеют следующий смысл:

Одномерные представления обозначают буквами A или B, двумерное E, трехмерное T.

A означает представление, которое *симметрично* по отношению к повороту на $2\pi/n$ вокруг главной оси, а это значит, что $\chi(C_n) = 1$;

B означает *антисимметричное* представление, т. е. $\chi(C_n) = -1$.

Индекс 1 (или 2) при A и B означает, что представление симметрично (антисимметрично) по отношению к C_2, перпендикулярной главной оси или к σ_v; штрихи и двойные штрихи указывают на симметричность или антисимметричность относительно σ_h. Индексы 1 или 2 используют также для E и T представлений, когда требуется различить представления одной размерности.

В группах с центром инверсии индексами g и u отмечают представления, которые симметричны или антисимметричны по отношению к инверсии.

4.3.4. Формула приведения для общих представлений

Как уже было отмечено, p_z-орбиталь преобразуется как A_1 в C_{2v}. Сравнивая представление $\Gamma(p_y)$, возникающее из p_y-орбитали, с таблицей характеров C_{2v}, увидим, что p_y преобразуется как B_2.

Представление $\Gamma(xyz)$, основанное на произвольной точке xyz и описанное в разд. 4.3.1, не включено в таблицу характеров, так как оно приводимо. Ниже будет показано, как осуществляется приведение такого *общего представления*.

Задача заключается в определении того, сколько раз (a_i) i-е неприводимое представление содержится в приводимом. Для этого используется следующая формула:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi(R)\chi_i(R). \qquad (4.3)$$

Здесь h — число операций симметрии группы (также называемое *порядком группы*); $\chi(R)$ — характер, соответствующий операции симметрии R в приводимом представлении; $\chi_i(R)$ — характер той же операции симметрии в i-ом неприводимом представлении. Сумму следует брать по всем операциям.

Уравнение (4.3) используют непосредственно, применяя таблицы характеров. Следует напомнить, однако, что в большинстве групп (но не в C_{2v}) некоторые операции симметрии объединяются в классы*; это должно учитываться при определении h, а также суммы.

Для иллюстрации приведем представление $\Gamma(xyz)$ группы C_{2v}. Для удобства повторим таблицу характеров и характеры рассматриваемого представления:

---

* Операции симметрии, принадлежащие к одному классу, имеют одинаковый характер; это и есть причина того, что они группируются вместе.

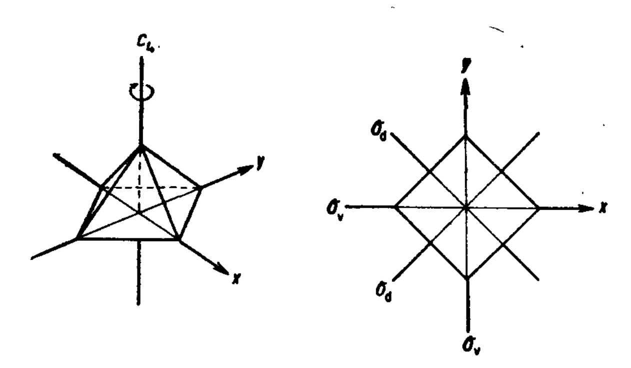


Рис. 4.5. C_{4v} — группа симметрии тетрагональной пирамиды.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v\ (xz)$	$\sigma_v\ (yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	—1	—1
B_1	1	—1	1	—1
B_2	1	—1	—1	1
$\Gamma(xyz)$	3	—1	1	1

Используя уравнение (4.3), находим

$$a(A_1) = \frac{1}{4}[(3)(1) + (-1)(1) + (1)(1) + (1)(1)] = 1,$$

$$a(A_2) = \frac{1}{4}[(3)(1) + (-1)(1) + (1)(-1) + (1)(-1)] = 0,$$

$$a(B_1) = \frac{1}{4}[(3)(1) + (-1)(-1) + (1)(1) + (1)(-1)] = 1,$$

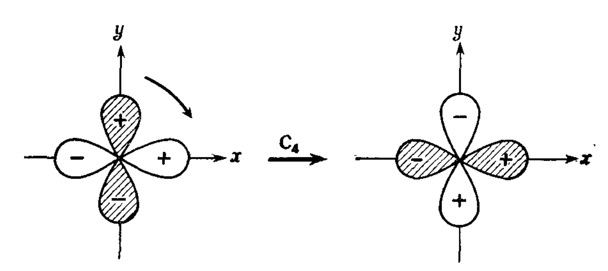
$$a(B_2) = \frac{1}{4}[(3)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1)] = 1.$$

В итоге получаем: представление $\Gamma(xyz)$ приводится к $A_1 + B_1 + B_2$. Чтобы несколько глубже познакомить читателя с приводимыми представлениями и их приведениями, в качестве базиса представления C_{4v}-группы, которая включает тетрагонально-пирамидальные комплексы, возьмем три p-орбитали.

Элементами симметрии C_{4v} являются: одна ось четвертого порядка и четыре вертикальные зеркальные плоскости. Две из них лежат в плоскостях xz и yz, а две другие делят эти плоскости попо-

лам (рис. 4.5). Эти элементы генерируют операции $2C_4$, C_2, $2\sigma_v$, $2\sigma_d$, E.

Запишем три p-орбитали в виде матриц-столбцов и найдем матрицы преобразования для операций симметрии. Класс $2C_4$ включает C_4^1 и C_4^3, т. е. повороты на $2\pi/4$ и $3\times 2\pi/4$. Поворот на $2\pi/4$ вокруг оси z (C_4) не изменяет p_z-орбиталь, но p_x- и p_y-орбитали меняются местами, и одна из них меняет знак:



Это можно записать как

$$p'_x = 0p_x + 1p_y + 0p_z\,,$$
$$p'_y = -1p_x + 0p_y + 0p_z,$$
$$p'_z = 0p_x + 0p_y + 1p_z.$$

В матричном обозначении это имеет вид

$$C_4:\quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix} \quad \chi = 1$$

Характер матрицы преобразования равен 1. Поворот на $3\times 2\pi/4$, принадлежащий к тому же классу, должен иметь тот же характер. $C_2(= C_4^2$ = поворот на $2\pi/2)$ не изменяет p_z-орбитали, но меняет знак у p_x- и p_y-орбиталей:

$$C_2:\quad \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{bmatrix} \quad \chi = -1$$

σ_v оставляет p_z-орбиталь и одну из двух других орбиталей инвариантными и изменяет знак третьей. Матрицы преобразования хотя и различаются, но имеют один и тот же характер (один класс):

$$\sigma_v:\quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ или } \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \chi = 1$$

σ_d действует почти так же, как C_4, меняя местами p_x- и p_y-орбитали

$$\sigma_d: \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{или} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \chi = 1$$

E не меняет ничего, следовательно:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \chi = 3$$

Ниже приведена таблица характеров* C_{4v}, а также представление на основе трех p-орбиталей:

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	—1	—1
B_1	1	—1	1	1	—1
B_2	1	—1	1	—1	1
E	2	0	—2	0	0
$\Gamma(p_x p_y p_z)$	3	1	—1	1	1

Применение уравнения (4.3) дает

$$a(A_1) = \frac{1}{8}[(3)(1) + 2(1)(1) + (-1)(1) + 2(1)(1) + 2(1)(1)] = 1,$$

$$a(A_2) = \frac{1}{8}[(3)(1) + 2(1)(1) + (-1)(1) + 2(1)(-1) + 2(1)(-1)] = 0,$$

$$a(B_1) = \frac{1}{8}[(3)(1) + 2(1)(-1) + (-1)(1) + 2(1)(1) + 2(1)(-1)] = 0,$$

$$a(B_2) = \frac{1}{8}[(3)(1) + 2(1)(-1) + (-1)(1) + 2(1)(-1) + 2(1)(1)] = 0,$$

$$a(E) = \frac{1}{8}[(3)(2) + 2(1)(0) + (-1)(-2) + 2(1)(0) + 2(1)(0)] = 1,$$

$$\Gamma(p_x, p_y, p_z) = A_1 + E.$$

* Отметим, что одно и то же обозиачеине E используют для едииичной операции и для двумериого иеприводимого представления в таблице характеров.

Для трех p-орбиталей найдено только два неприводимых представления, однако одно из них имеет размерность 2. Можно было бы использовать одну p_z-орбиталь в качестве базиса представления. Так как все операции оставляют эту орбиталь инвариантной, то ясно, что она преобразуется как полносимметричное представление A_1. Орбиталь p_x нельзя использовать в качестве базиса, так как некоторые из операций группы C_{4v} преобразуют ее в p_y и наоборот. Эти две орбитали, очевидно, связаны в группе симметрии C_{4v}; вместе они образуют базис представления. Действуя подобно тому, как было показано выше, получим, что представление, в основе которого лежат p_x- и p_y-орбитали, имеет размерность 2, т. е. это — E-представление. Результат можно обобщить так: набор двух орбиталей, которые *преобразуются вместе*, всегда принадлежит E-представлению, а набор трех таких орбиталей — T-представлению.

4.4. ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРБИТАЛЕЙ И ТЕРМЫ

В C_{4v} можно определить трансформационные свойства трех p-орбиталей относительно легко. Задача, очевидно, усложняется, если группа содержит больше операций симметрии. Такие расчеты можно проделать всего один раз, а впоследствии пользоваться таблицами. Полные таблицы (приложение 4.2) имеют справа две дополнительные колонки, содержание которых еще не обсуждалось. Одна содержит всегда шесть величин x, y, z, R_x, R_y, R_z, причем первые три представляют координаты x, y, z, а R связаны с поворотами. В другой колонке перечислены квадраты и двойные произведения координат. Положение этих функций в таблице определяют трансформационные свойства рассматриваемых функций. Эти данные не связаны с использованием их только при расчете орбиталей; математический аппарат теории групп и таблицы характеров в действительности появились значительно раньше, чем понятие орбиталей. Но орбитали в их действительной форме (см. табл. 2.4) являются функциями x, y, z, квадратов и двойных произведений. Следовательно, их трансформационные свойства можно прямо получить из таблиц (R сейчас не рассматриваются).

Таким образом, прямо из таблицы характеров C_{4v} видно (табл. 4.2, приложение 4.2), что в этой группе p_z-орбиталь «принадлежит» полносимметричному представлению A_1, а это значит, что она образует базис представления и, следовательно, имеет те же трансформационные свойства при всех операциях симметрии группы. Орбитали p_x и p_y вместе образуют базис для двумерного представления E в группе C_{4v}. Таблица характеров группы O_h (табл. 4.6) показывает, что при октаэдрической симметрии три p-орбитали вместе преобразуются как T_{1u}. Из d-орбиталей d_{xy},

d_{xz} и d_{yz} преобразуются вместе как T_{2g}, тогда как $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}* вместе образуют базис для E_g.

Считают, что неприводимые представления с размерностью больше единицы являются вырожденными. Важным является следующее заключение: орбитали, принадлежащие вырожденным представлениям, сами являются вырожденными. Так, набор из пяти *d*-орбиталей, который, как было выяснено, вырожден в свободном ионе переходного металла, при октаэдрической симметрии расщепляется на пару вырожденных орбиталей, преобразующихся как E_g, и группу из трех вырожденных орбиталей, преобразующихся как T_{2g}. Это и подобные утверждения будут важны для следующей главы.

Результаты, которые до сих пор были получены для орбиталей, применимы также к поведению термов, возникающих из групп орбиталей. Это не удивительно, если рассмотреть формальную эквивалентность соответствующих соотношений между моментами количества движения и квантовыми числами для одноэлектронных орбиталей и для термов (см. приложение 3.1). В то время как угловая часть волновой функции электрона содержит множитель $\Phi(\varphi) = e^{\pm im\varphi}$ [см. уравнение (2.15)], соответствующая часть волновой функции терма имеет вид $\Phi(\varphi) = e^{\pm iM\varphi}$ и т. д. Таким образом, D-терм расщепляется при октаэдрической симметрии на трехкратно вырожденный T_{2g}-терм и двукратно вырожденный E_g-терм.

Знание расщепления термов в полях различной симметрии совершенно необходимо для интерпретации оптических спектров (разд. 5.2). В противоположность одноэлектронным орбиталям, где интересны только *s*-, *p*- и *d*-орбитали, для термов также важны более высокие значения квантовых чисел *L* (F-, G-, H-термы; см., например, табл. 3.3). Расщепление этих более высоких термов непосредственно из таблиц характеров узнать нельзя. Однако оно также доступно в виде таблиц (например, [1]). Это расщепление для случая некоторых наиболее важных симметрий дано в приложении 4.3. (Отметим, что для термов *g* или *u* характер определяется природой орбиталей отдельных электронов, составляющих конфигурацию, из которой получается терм. В дальнейшем будем рассматривать только термы, возникающие из d^n-конфигураций. Так как симметрия всех *d*-орбиталей *g*, то все индексы в табл. 4.3 также *g*.)

---

* Напомним , что d_{z^2} можно рассматривать как линейную комбинацию $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$ (см. разд. 2.2.3).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.1. МАТРИЦЫ

Матрицей называют прямоугольную таблицу символов или чисел, подобных A. В общем случае каждый элемент матрицы имеет два индекса, причем первый означает строку, второй — столбец матрицы*.

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots & a_{3n} \\ \vdots & & & & \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

Для обозначения границ матрицы используют квадратные скобки**. (Это отличает матрицу от определителей, которые записывают между вертикальными прямыми.)

Матрицы могут иметь одинаковое или разное число строк или столбцов. Здесь будут рассмотрены только квадратные матрицы ($m = n$) и матрицы-столбцы (состоящие только из одного столбца).

Квадратные матрицы имеют некоторые особые свойства. Набор квадратных матриц одного порядка (с одинаковым числом строк и столбцов) в некотором смысле очень похож на набор обычных чисел. Говорят, что они образуют алгебру, давая суммы и произведения. Так, если a_{ij} — элемент матрицы A, а b_{ij} — элемент матрицы B, тогда $A \pm B = C$, причем $c_{ij} = a_{ij} \pm b_{ij}$. В случае произведения $A \cdot B = C$ элементы определяются как

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} b_{kj}.$$

Так как в данном случае наибольший интерес представляет умножение, то пример расчета показан полностью:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}.$$

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21}$$
$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22}$$
$$c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21}$$
$$c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22}$$

Отметим, что строка матрицы A комбинируется со столбцом матрицы B. Вследствие этого произведение AB в общем случае не рав-

* Матрицы часто обозначают полужирным шрифтом; это не общее правило, и ему здесь не следуют.

** Некоторые авторы используют круглые или полужирные скобки.

но BA; это является важным отличием от алгебры простых чисел.

Роль единицы играет матрица, обозначаемая E, для которой элементы главной диагонали* равны 1, а все другие элементы равны нулю, например

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Матрицу такого типа называют *единичной* иди *идентичной*. Легко показать, что для любой другой матрицы такого же порядка

$$EA = AE = A.$$

Матрица-столбец представляет вектор, например

$$P = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Это утверждение, очевидно, требует пояснений. Рассмотрим вектор в декартовой системе координат. Длина и направление вектора определяются координатами x, y, z одного конца вектора, если другой его конец находится в начале координат. Три координаты могут быть записаны как матрица-столбец P, которая, как говорят, представляет вектор. Квадратные матрицы и матрицы-столбцы можно умножать, если они имеют одинаковый порядок. В результате снова получается вектор, например

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

$$x_2 = a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1$$
$$y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1$$
$$z_2 = a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1$$

Важность такого представления вектора заключается в матричном обозначении геометрических преобразований. Рассмотрим вектор r_1 в плоскости xy, определяемый точкой с координатами x_1, y_1 (см. рис. 4.6). Поворот на угол θ в плоскости xy переводит этот вектор в r_2 с координатами x_2, y_2. В соответствии с правилами аналитической геометрии получим

$$x_2 = x_1 \cos\theta - y_1 \sin\theta,$$
$$y_2 = x_1 \sin\theta + y_1 \cos\theta.$$

* Главная диагональ идет от верхнего левого до нижнего правого углов.

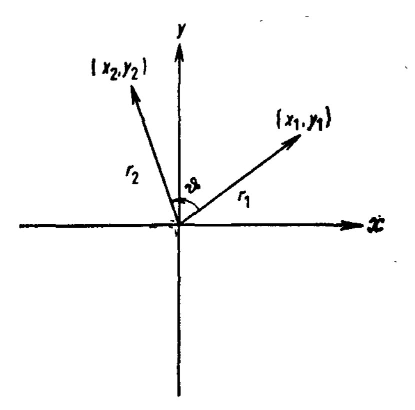


Рис. 4.6. Поворот вектора в плоскости xy.

В матричном обозначении это записывается следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

Умножение матриц дает два записанных выше уравнения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.2. ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ НЕКОТОРЫХ ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ ГРУПП

Таблица 4.1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	—1	—1	R_z	xy
B_1	1	—1	1	—1	x, R_y	xz
B_2	1	—1	—1	1	y, R_x	yz

Таблица 4.2

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	—1	—1	R_z	
B_1	1	—1	1	1	—1		x^2-y^2
B_2	1	—1	1	—1	1		xy
E	2	0	—2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

Таблица 4.3

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	—1	1	1	—1	R_z	
E'	2	—1	0	2	—1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	—1	—1	—1		
A_2''	1	1	—1	—1	—1	1	z	
E''	2	—1	0	—2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Таблица 4.4

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	—1	—1	1	1	1	—1	—1	R_z	
B_{1g}	1	—1	1	1	—1	1	—1	1	1	—1		x^2-y^2
B_{2g}	1	—1	1	—1	1	1	—1	1	—1	1		xy
E_g	2	0	—2	0	0	2	0	—2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	—1	—1	—1	—1	—1		
A_{2u}	1	1	1	—1	—1	—1	—1	—1	1	1	z	
B_{1u}	1	—1	1	1	—1	—1	1	—1	—1	1		
B_{2u}	1	—1	1	—1	1	—1	1	—1	1	—1		
E_u	2	0	—2	0	0	—2	0	2	0	0	(x, y)	

Таблица 4.5

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	—1	—1		
E	2	—1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	—1	1	—1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	—1	—1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Таблица 4.6

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.3. РАСЩЕПЛЕНИЕ ТЕРМОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ИЗ d^n-КОНФИГУРАЦИЙ

Таблица 4.7

Тип терма	Симметрия окружения O_h	T_d^a
S	A_{1g}	A_1
P	T_{1g}	T_2
D	E_g+T_{2g}	$E+T_2$
F	$A_{2g}+T_{1g}+T_{2g}$	$A_2+T_1+T_2$
G	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$	$A_1+E+T_1+T_2$
H	$E_g+2T_{1g}+T_{2g}$	$E+T_1+2T_2$
I	$A_{1g}+A_{2g}+E_g+T_{1g}+2T_{2g}$	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$

Тип терма	Симметрия окружения D_{4h}	D_3^{a}
S	A_{1g}	A_1
P	$A_{2g}+E_g$	A_2+E
D	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$	A_1+2E
F	$A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+2E_g$	A_1+2A_2+2E
G	$2A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+2E_g$	$2A_1+A_2+3E$
H	$A_{1g}+2A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+3E_g$	A_1+2A_2+4E
I	$2A_{1g}+A_{2g}+2B_{1g}+2B_{2g}+3E_g$	$3A_1+2A_2+4E$

[a] Нет центра инверсии; индекс g не нужен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cotton F. A.*, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, New York, 1963.
2. *Orchin M.*, *Jaffe H. H.*, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley Interscience New York, 1971.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

3. *Хохштрассер Р.* Молекулярные аспекты симметрии. — М.: Мир, 1968.
4. *Дяткина М. Е.* Основы теории молекулярных орбиталей. — М.: Наука, 1975.

5. Теория поля лигандов (ТПЛ)

Теория поля лигандов — одно из двух основных теоретических описаний электронной структуры комплексов переходных металлов (другое описание — теория молекулярных орбиталей, гл. 6). Поле лигандов является электростатическим полем, создаваемым атомами, непосредственно связанными с центральным ионом переходного металла. Оно создает дополнительный потенциал, возмущающий волновые функции иона металла. ТПЛ изучает корреляцию физических свойств — особенно спектральных и магнитных — комплексов переходных металлов с разными лигандами с электронной структурой центрального иона.

В первом приближении ТПЛ атомы лиганда можно представить как точечные заряды (или точечные диполи в случае нейтральных молекул). Квантовомеханическое решение этой простой модели было дано в 1929 г. Бете́ [1], но для кристаллов NaCl, а не растворимых комплексов переходных металлов. Поэтому теорию поля лигандов в этом приближении стали называть *теорией кристаллического поля*. Это название неудачно для растворимых комплексов переходных металлов. Выражение «кристаллическое поле» обычно используют для решеточного потенциала Маделунга, который в решетке некоторого элемента учитывает влияние не только ближайшего окружения, а всей кристаллической решетки в целом.

Во втором приближении ТПЛ позволяет в некоторой степени учитывать электронную структуру лигандов. Это делается в рамках чисто электростатической модели эмпирической подгонкой некоторых параметров, которые учитывают межэлектронные эффекты. Некоторые авторы используют выражение «теория поля лигандов» только применительно к этому второму приближению. Однако в целом под теорией поля лигандов теперь понимают все способы учета влияния ближайших соседей на электронную структуру центрального иона переходного металла [16—20]*. Некоторые особые вопросы связи между переходным металлом и лигандами становятся яснее при использовании идей и концепций теории молекулярных орбиталей (МО).

* Изменение ядерных конфигураций и энергий активации реакций под влиянием изменения электронного строения при координации субстрата с катализатором изучено И. Б. Берсукером [см. Chem. phys., **31**, 85 (1978)]. — *Прим. перев.*

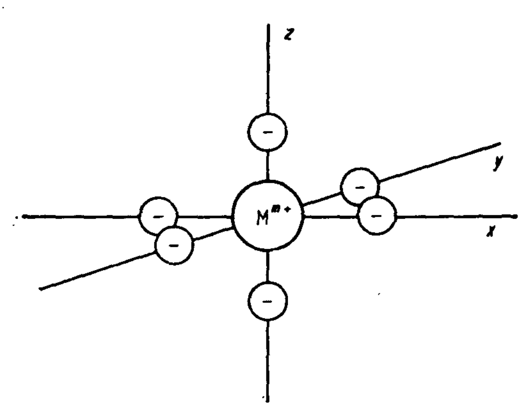


Рис. 5.1. Электростатическое окружение иона переходного металла M^{m+}, октаэдрически координированного отрицательными зарядами.

5.1. РАСЩЕПЛЕНИЕ *d*-ОРБИТАЛЕЙ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

В данном разделе будет качественно рассмотрено влияние электростатического поля лигандов на электронную структуру центрального иона. Так как обсуждению подлежат комплексы переходных металлов, то можно ограничиться только электронами *d*-орбиталей.

5.1.1. Октаэдрическое поле

Сначала рассмотрим ион переходного металла, имеющий всего один *d*-электрон, например Ti^{3+}. В свободном ионе электрон имеет возможность занять любую из пяти *d*-орбиталей, так как они вырождены, и общая энергия свободного иона не зависит от того, какая из пяти волновых *d*-функций описывает электрон. Поместим теперь ион в окружение лигандов, например шести молекул воды, расположенных в вершинах правильного октаэдра (см. рис. 4.1). Нейтральные молекулы воды являются диполями, поэтому они будут располагаться своими отрицательными концами в сторону катиона. В декартовой системе координат это распределение можно представить подобно рис. 5.1 с лигандами на осях и атомом металла в начале координат.

Очевидно, *d*-электрон иона Ti^{3+} будет испытывать отталкивание от отрицательных зарядов, увеличивающих его энергию. Отталкивание будет возрастать по мере приближения электрона к зарядам. Две из пяти *d*-орбиталей лежат точно в направлении лигандов, а именно d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, тогда как три другие d_{xy}-, d_{yz}- и d_{xz}-орбитали имеют лепестки наибольшей электронной плотности в областях между осями координат (см. рис. 2.4). Следовательно, для системы энергетически более выгодно, если электрон останется на одной из

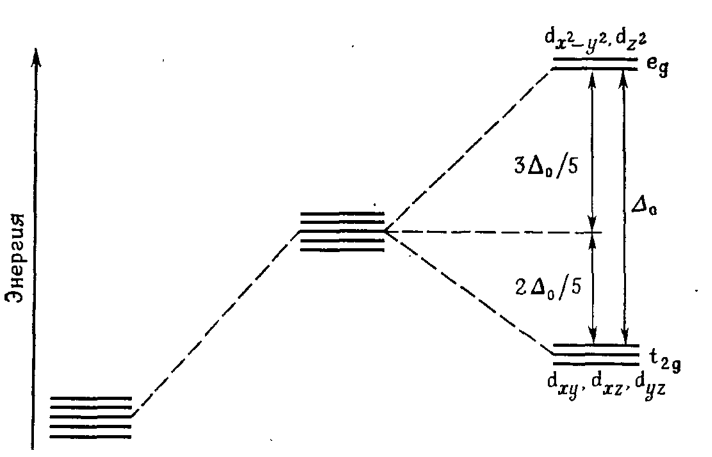


Рис. 5.2. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая расщепление *d*-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов.

последних орбиталей, где отталкивание меньше. Так как ориентация в пространстве этих трех орбиталей относительно отрицательных зарядов шести лигандов идентична, то они остаются вырожденными; то же справедливо для d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. На рис. 5.2 схематически показано влияние поля лигандов на уровни энергии пяти *d*-орбиталей центрального иона. Следует отметить, что атомы лигандов оказывают влияние на все *d*-орбитали, но на d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ больше, чем на три другие. Шкала уровней не соблюдается. В целом увеличение энергии набора *d*-орбиталей составляет 20—40 эВ, тогда как энергетическое расщепление между двумя неполными наборами *d*-орбиталей порядка только 1—3 эВ [3].

В данной главе основное внимание уделено электронной заселенности различных *d*-уровней и переходам между ними. Поэтому внимание следует сконцентрировать исключительно на правой части рис. 5.2, не учитывая сдвигов средней энергии *d*-орбиталей.

Разницу в энергии между двумя разными наборами *d*-орбиталей обозначают Δ_0, где индекс „o'' означает октаэдрическое поле (иногда вместо Δ_0 используют более старое обозначение 10 *Dq*). Разница в энергии Δ_0 зависит от силы поля лигандов. Такие лиганды, как CO или CN^-, создают сильное поле лигандов и вызывают большие расщепления в интервале 30 000 $см^{-1}$, тогда как Cl^- или Br^- являются слабыми лигандами, вызывая малое Δ_0, примерно 10 000 $см^{-1}$*; аммиак и вода имеют промежуточные значения Δ_0.

* Так как величины орбитального расщепления берут из положения полос поглощения оптических спектров (разд. 5.2), то удобно использовать одни и те же единицы ($см^{-1}$) для оценки частоты в спектрах и для Δ. Отметим, что 10 000 $см^{-1}$ = 1,24 эВ = 120 кДж·моль$^{-1}$.

Тот факт, что нейтральные молекулы могут создавать более сильное поле лигандов, чем отрицательные ионы, с трудом можно понять на основе только простой электростатической модели, откуда следует необходимость принимать в расчет ковалентность. Тем не менее, насколько можно, необходимо следовать этой простой электростатической модели влияния лигандов, а поправку на эффект ковалентности ввести позже.

Теорема квантовой механики утверждает, что если набор вырожденных орбиталей расщепляется возмущением, имеющим чисто электростатическую природу, то средняя энергия возмущения уровней остается неизменной (правило центра тяжести). Следовательно, уменьшение энергии трехкратно вырожденного уровня должно быть равно увеличению двукратно вырожденного (см. рис. 5.2). Это выражается расположением d_{xy}-, d_{yz}-, d_{xz}-орбиталей на $2\Delta_0/5$ ниже, а d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$-орбиталей на $3\Delta_0/5$ выше уровня невозмущенных d-орбиталей.

Для быстрого определения того, что пятикратно вырожденный d-уровень расщепляется в октаэдрическом поле на два уровня, можно использовать теорию групп. Бете́ [1] показал, что этот метод можно использовать для решения задач такого типа. Кратко напомним, как теория групп связана с рассматриваемой проблемой. В гл. 4 было показано, что если молекула принадлежит некоторой группе симметрии, то волновые функции, описывающие электроны молекулы, обладают такими же трансформационными свойствами при операциях симметрии группы, как и неприводимые представления этой группы. Для d-орбиталей преобразование включено в таблицу характеров, и прямо из табл. 4.6 можно понять, что при октаэдрической симметрии d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$-орбитали вместе образуют базис двукратно вырожденного представления E_g, а d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-орбитали вместе образуют базис трехкратно вырожденного представления T_{2g}. Орбитали принято обозначать теоретико-групповыми символами; это сделано на рис. 5.2. В данном разделе не будет учитываться межэлектронное отталкивание, а будут рассмотрены водородоподобные или одноэлектронные орбитали. В разд. 5.2 будет обсуждено межэлектронное отталкивание и термы. По правилам, введенным в гл. 2 и 3, для водородоподобных орбиталей и теоретико-групповых обозначений (или симметрии), связанных с ними, будут использованы строчные буквы, тогда как для термов и их симметрии — прописные.

5.1.2. Высоко- и низкоспиновые комплексы

Рассмотрим теперь, что произойдет, если на d-орбитали, расщепленные октаэдрическим полем на t_{2g}- и e_g-энергетические уровни, должны быть помещены два или более электрона. На уровень t_{2g} можно поместить до трех электронов, причем каждый из них

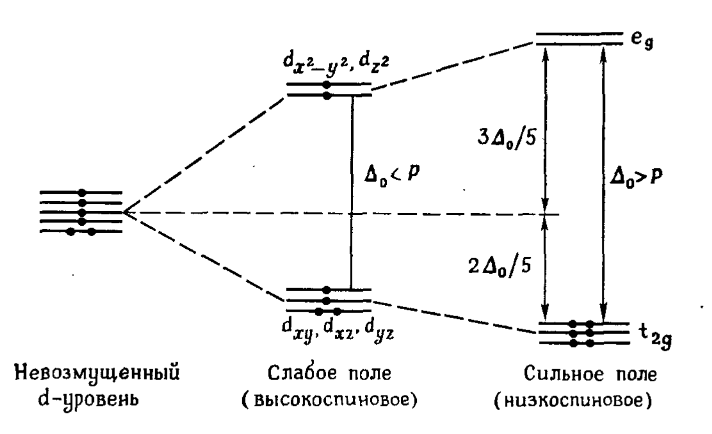


Рис. 5.3. Заселенность t_{2g}- и e_g-уровней в октаэдрическом d^6-комплексе

будет занимать одну из трех вырожденных орбиталей и их спины будут параллельны (первое правило Хунда, правило максимальной мультиплетности, см. разд. 3.3.4). По принципу Ауфбау три других электрона также должны быть помещены на t_{2g}-уровень, прежде чем начнет заполняться более высокий уровень e_g. Принцип Паули требует, чтобы происходило спаривание спинов, если два электрона должны занять одну и ту же орбиталь. Однако спаривание спинов — процесс несамопроизвольный и требует затрат энергии (энергия спаривания P). Таким образом, если расщепление уровней Δ_0 относительно мало, а более точно, если $\Delta_0 < P$, то четвертый и пятый электроны будут занимать e_g-уровень и лишь шестой электрон будет вынужден занять t_{2g}-уровень со спариванием спинов. Это рассмотрение показывает, что заселенность уровней и, следовательно, число неспаренных электронов зависят от силы поля лигандов. Для случая d^6-иона это показано на рис. 5.3.

В слабом поле лигандов ($\Delta_0 < P$) распределение электронов по d-орбиталям такое же, как на невозмущенном пятикратно вырожденном d-уровне; это так называемый случай *высокого спина*. Примером является комплекс трехзарядного кобальта CoF_6^{3-}, имеющий четыре неспаренных электрона и, следовательно, парамагнитный. Если поле сильное ($\Delta_0 > P$), спаривание спинов приводит к образованию *низкоспиновых* комплексов, например диамагнитного $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Для d^1—d^3- и d^8—d^{10}-конфигураций в каждом случае имеется только одна возможность распределения электронов, а для d^4—d^7-конфигураций это зависит от силы поля лигандов. Это показано в табл. 5.1, где числа неспаренных электронов даны в скобках.

Таблица 5.1

Распределение электронов в октаэдрических полях лигандов (числа иеспаренных электроиов даны в скобках)

<table>
<tr><th>Конфигурация</th><th>Низкое поле</th><th>Высокое поле</th></tr>
<tr><td>d^1</td><td colspan="2">t_{2g}^1 (1)</td></tr>
<tr><td>d^2</td><td colspan="2">t_{2g}^2 (2)</td></tr>
<tr><td>d^3</td><td colspan="2">t_{2g}^3 (3)</td></tr>
<tr><td>d^4</td><td>$t_{2g}^3\,e_g^1$ (4)</td><td>t_{2g}^4 (2)</td></tr>
<tr><td>d^5</td><td>$t_{2g}^3\,e_g^2$ (5)</td><td>t_{2g}^5 (1)</td></tr>
<tr><td>d^6</td><td>$t_{2g}^4\,e_g^2$ (4)</td><td>t_{2g}^6 (0)</td></tr>
<tr><td>d^7</td><td>$t_{2g}^5\,e_g^2$ (3)</td><td>$t_{2g}^6 e_g^1$ (1)</td></tr>
<tr><td>d^8</td><td colspan="2">$t_{2g}^6\,e_g^2$ (2)</td></tr>
<tr><td>d^9</td><td colspan="2">$t_{2g}^6\,e_g^3$ (1)</td></tr>
</table>

Очевидно, распределение электронов по двум уровням в комплексах с d^4—d^7-конфигурациями будет сказываться на их спектрах и магнитных свойствах (разд. 5.2 и 5.3).

5.1.3. Поля, отличающиеся от октаэдрических

До сих пор были рассмотрены только октаэдрические комплексы. Аналогичным образом можно определить расщепление d-орбиталей в окружениях других симметрий, которые могут встречаться в комплексах переходных металлов, например тетраэдрической, плоскоквадратной, тригонально-бипирамидальной и др. Важно определить для этих случаев, какие орбитали остаются вырожденными, какие нет; точный ответ на этот вопрос дает теория групп, например:

Тетраэдрическая симметрия	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}:	t_2
(T_d; табл. 4.5)	d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$:	e
Плоскоквадратная симметрия	d_{z^2}:	a_{1g}
(D_{4h}; табл. 4.4)	$d_{x^2-y^2}$:	b_{1g}
	d_{xy}:	b_{2g}
	d_{xz}, d_{yz}:	e_g

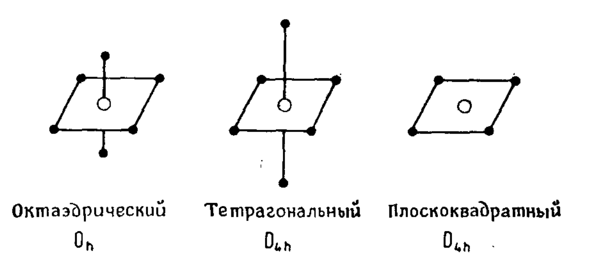


Рис. 5.4. Изображения октаэдрического, тетрагонально-искаженного октаэдрического и плоскоквадратного комплексов.

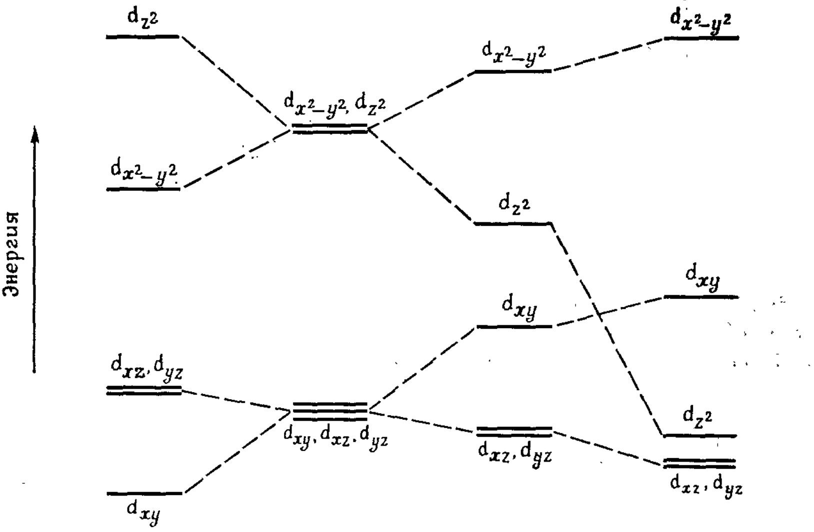


Рис. 5.5. Расщепление *d*-орбиталей в полях лигандов разных симметрий.

Из теории групп нельзя определить относительную энергию орбиталей. Численные расчеты энергий являются предметом квантовохимической теории, и лежат они вне тематики данной книги. Однако в наиболее простых случаях соображения здравого смысла, как это было сделано в разд. 5.1.1 для октаэдрического расположения лигандов, позволяют, по крайней мере качественно, определить порядок энергий.

Рассмотрим, что произойдет с *d*-уровнями, если начиная с октаэдрического комплекса увеличивать расстояние между централь-

ным ионом и двумя лигандами, расположенными вдоль оси z (аксиальными лигандами), оставляя положения четырех лигандов в плоскости xy (экваториальные лиганды) неизменными. С геометрической точки зрения это означает переход от октаэдра к тетрагональной бипирамиде (тетрагонально искаженному октаэдру) и, наконец, если два лиганда удаляются полностью, к плоско-квадратному расположению четырех остающихся лигандов (рис. 5.4; оба типа комплексов принадлежат группе симметрии D_{4h}). Что касается энергии орбиталей, то отталкивание между двумя аксиальными лигандами и d_{z^2}-орбиталью будет уменьшаться по мере удаления лигандов. Другими словами, вырождение e_g-уровня снимается, причем d_{z^2}-орбиталь становится стабильнее $d_{x^2-y^2}$-орбитали (рис. 5.5). Аналогичное расщепление происходит и с t_{2g}-уровнем. Энергии d_{xz}- и d_{yz}-орбиталей понижаются, но эти две орбитали остаются вырожденными, так как их пространственное расположение по отношению как к аксиальным, так и к экваториальным лигандам аналогично.

Качественно тот же эффект орбитального расщепления наблюдался, если бы в октаэдрическом комплексе две аксиальные позиции были заняты лигандами, которые дают меньший вклад в поле лигандов, чем экваториальные.

Для плоскоквадратного комплекса, т. е. в отсутствие аксиальных лигандов вообще, расщепление первоначально вырожденных орбиталей выражено еще больше. Это показано на рис. 5.5; d_{z^2}-орбиталь опускается ниже уровня d_{xy}-орбитали. (В некоторых плоскоквадратных полях лигандов она даже может стать наиболее стабильной из всех d-орбиталей.)

Легко определить, что тетрагональное искажение октаэдра, вызываемое сближением двух аксиальных лигандов к центральному иону, расщепляет t_{2g}- и e_g-орбитали на такое же число уровней, но в обратном порядке по их энергиям (отталкивание в направлении $d_{z^2} > d_{x^2-y^2}$, d_{xz}, $d_{yz} > d_{xy}$).

Для тетраэдрического комплекса расщепление d-орбиталей можно вывести при помощи аналогичных рассуждений. Из таблицы характеров группы T_d известно, что имеется один двукратно вырожденный набор (e: d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$) и один трехкратно вырожденный набор (t_2: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Для определения относительных энергий поместим тетраэдр в куб (правильный тетраэдр получается, если взять чередующиеся вершины куба). Оси декартовой системы координат выберем так, чтобы они проходили через центры кубических граней, как показано на рис. 5.6.

Орбитали набора e направлены вдоль осей к центрам кубических граней, а набора t_2 — к середине ребер куба. Рассмотрение рис. 5.6 показывает, что t_2-орбитали расположены ближе к атомам лиганда, чем e-орбитали. Следовательно, в тетраэдрическом поле лигандов более сильное отталкивание испытывают орбитали набора t_2. От-

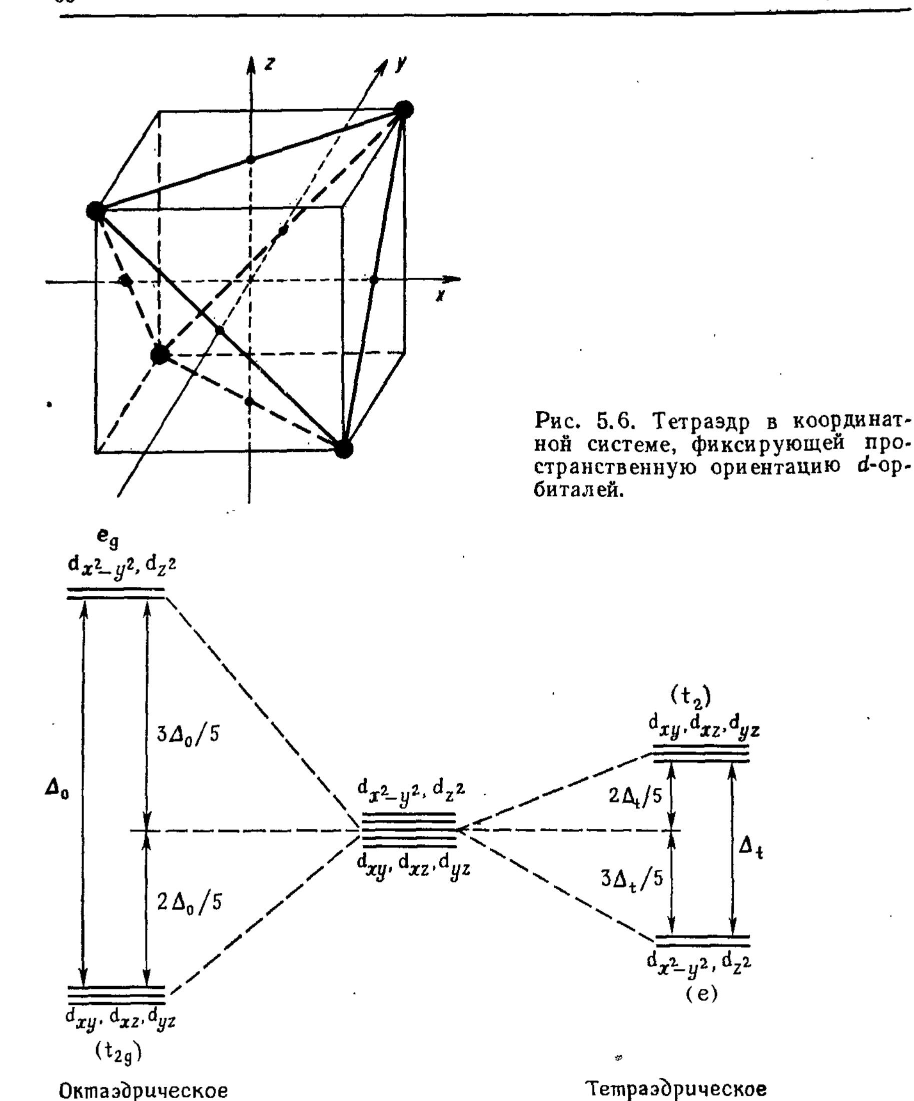


Рис. 5.6. Тетраэдр в координатной системе, фиксирующей пространственную ориентацию *d*-орбиталей.

Рис. 5.7. Сравнение *d*-орбитального расщепления в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов.

носительные энергии этих двух наборов инвертированы по отношению к расщеплению в октаэдрическом поле (рис. 5.7). Из рис. 5.6 также видно, что разница в энергии между двумя наборами выражена не так сильно, как в случае октаэдрического комплекса. Было вычислено, что расщепление в тетраэдрическом комплексе

Δ_t составляет примерно $^4/_9$ от Δ_0 для октаэдрических комплексов (один и тот же центральный атом и тот же тип лигандов). Этот факт был принят во внимание на диаграмме энергетических уровней, приведенной на рис. 5.7.

5.1.4. Энергия стабилизации полем лигандов

Ранее было установлено, что пространственная ориентация *d*-орбиталей отвечает за разделение их по энергиям в поле лигандов. Предпочтительное заполнение низших орбиталей переводит ион металла в энергетически более благоприятное и, следовательно, стабильное состояние по сравнению с состоянием, в котором все электроны находились бы на одном (среднем) энергетическом уровне. Разница в энергиях называется *энергией стабилизации полем лигандов* (ЭСПЛ). Электроны высших орбиталей нейтрализуют этот эффект. Общую ЭСПЛ можно выразить через величину расщепления Δ. Для октаэдрических полей каждый электрон t_{2g}-уровня вносит вклад в стабилизацию $^2/_5$ Δ_0 (см. рис. 5.7); электроны e_g-уровня (каждый) дестабилизуют комплекс на $^3/_5$ Δ_0. Соответственно для тетраэдрических полей стабилизация на один электрон *e*-уровня равна $^3/_5$ Δ_t, тогда как электроны t_2-уровня вносят вклад в дестабилизацию, равный $^2/_5$ Δ_t. В табл. 5.2 приведена ЭСПЛ октаэдрических и тетраэдрических полей для всех d^n-конфигураций.

С первого взгляда на табл. 5.2 видно (принимая во внимание,

Таблица 5.2

Энергия стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ) для октаэдрических и тетраэдрических комплексов [a]

Конфигурация	Октаэдрическая		Тетраэдрическая	
	слабое поле	сильное поле	слабое поле	сильное поле
d^1	$-2\Delta_0/5$		$-3\Delta_t/5$	
d^2	$-4\Delta_0/5$		$-6\Delta_t/5$	
d^3	$-6\Delta_0/5$		$-4\Delta_t/5$	$-9\Delta_t/5+\Pi$
d^4	$-3\Delta_0/5$	$-8\Delta_0/5+\Pi$	$-2\Delta_t/5$	$-12\Delta_t/5+\Pi$
d^5	0	$-10\Delta_0/5+\Pi$	0	$-10\Delta_t/5+\Pi$
d^6	$-2\Delta_0/5$	$-12\Delta_0/5+\Pi$	$-3\Delta_t/5$	$-8\Delta_t/5+\Pi$
d^7	$-4\Delta_0/5$	$-9\Delta_0/5+\Pi$	$-6\Delta_t/5$	
d^8	$-6\Delta_0/5$		$-4\Delta_t/5$	
d^9	$-3\Delta_0/5$		$-2\Delta_t/5$	

[a] П — общая энергия спаривания рассматриваемых электронов, которую следует учесть при определении выигрыша в энергии при переходе от высокоспиновых к низкоспиновым комплексам.

что $\Delta_t \sim {}^4/_9\Delta_0$ для сравнимых комплексов), что во всех случаях (за исключением d^5 в слабом поле) октаэдрическое расположение должно быть предпочтительнее. Действительно, октаэдрические (или приблизительно октаэдрические) комплексы встречаются гораздо чаще тетраэдрических. Тем не менее достаточное число тетраэдрических комплексов существует, и они являются относительно стабильными. Это показывает, что ЭСПЛ не может быть единственным критерием, определяющим симметрию комплекса. Предполагается, что вследствие объемности центрального иона и лигандов и разных расстояний металл—лиганд возникают и другие эффекты.

5.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Большинство комплексов окрашено, а это значит, что они поглощают энергию в видимой части спектра. В данном разделе в дальнейшем будет видно, что наблюдаемый цвет вызывается электронными переходами между разными *d*-уровнями, определяемыми симметрией поля лигандов, и что экспериментальные спектры хорошо можно понять и интерпретировать в рамках теории поля лигандов.

5.2.1. Интенсивность полос

На рис. 5.8 схематически показан общий вид спектра поглощения комплекса переходного металла.

В интервале 10 000—30 000 см$^{-1}$, т. е. в видимой области и вблизи инфракрасной области, обычно наблюдается одна или несколько полос относительно низкой интенсивности (молярный коэффициент экстинкции ε в интервале 1—1000). Эти полосы приписывают $d \to d$-переходам. В ультрафиолетовой области спектр главным образом содержит несколько очень интенсивных полос с ε в интервале 10 000—100 000. Эти полосы соответствуют электронным переходам в лигандах (внутрилигандные переходы) и переносу заряда с центрального иона металла на лиганды и наоборот (полосы переноса заряда); вместе их называют полосами лигандов. В большинстве случаев при концентрациях, подходящих для определения $d \to d$-полос, значительное увеличение интенсивности может наблюдаться только в области примерно 30 000 см$^{-1}$.

С точки зрения теории поля лигандов интересны только $d \to d$-переходы. Их низкая интенсивность обусловлена тем фактором, что переходы между орбиталями одинаковой четности формально запрещены квантовомеханическими правилами отбора. Четность связана с симметричным поведением волновых функций по отношению к инверсии в начале координат; орбиталь может быть симметричной (*g*) или антисимметричной (*u*) (см. разд. 4.3.3). Все *d*-

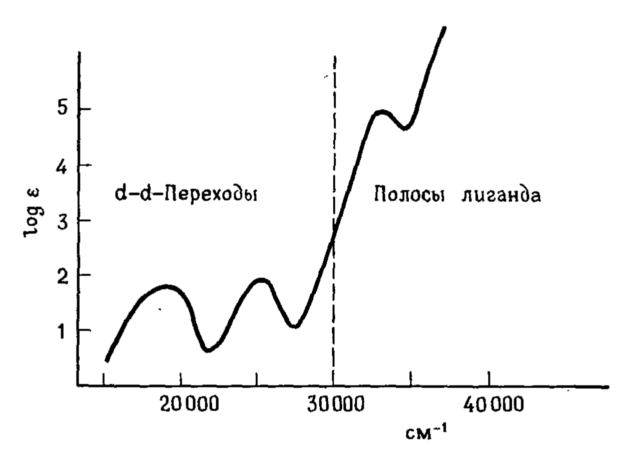


Рис. 5.8. Общий вид спектра поглощения комплекса переходного металла.

орбитали имеют *g*-характер, и, следовательно, *d*→*d*-переходы *запрещены по четности*. Но существуют некоторые механизмы, которые допускают отход от этого запрета. Они включают примешивание волновых функций другой четности (например, *p*-орбиталей, которые являются антисимметричными), что возможно, если соединение в целом не имеет центра инверсии [4]. В тетраэдрических комплексах это всегда так, и они дают в общем относительно интенсивные полосы (ε порядка 100 — 1000). Наоборот, октаэдрические комплексы имеют центр симметрии, но их симметрия может слегка возмущаться соответствующими колебаниями лигандов. Для обозначения комбинации электронной и колебательной волновых функций используют термин *вибронная связь*. Но ослабление запрета по четности по этому механизму не очень эффективно; октаэдрические комплексы обычно имеют *d*→*d*-полосы с $\varepsilon < 100$. В заключение отметим: относительно низкие интенсивности, наблюдаемые в *d*→*d*-полосах, указывают на существенно *запрещенный* характер этих переходов.

5.2.2. Спектры d^1-систем

Сначала рассмотрим системы d^1 в октаэдрическом поле лигандов, например $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Спектр состоит всего из одной широкой полосы поглощения в области около 20 400 см$^{-1}$ (рис. 5.9). Именно в связи с интерпретацией этого спектра Ильс и Хартманн (1951 г.) впервые указали на важность ТПЛ в изучении спектров поглощения [5].

Полоса поглощения покрывает зелено-голубую область видимого спектра. Комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ окрашен в слабо красно-пур-

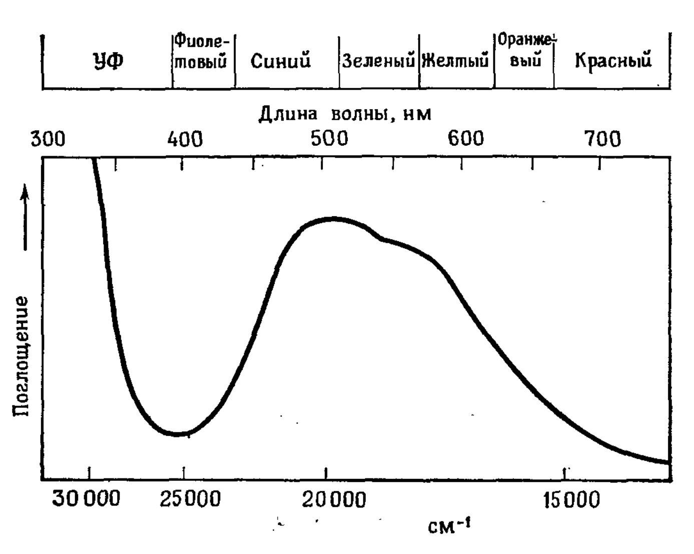


Рис. 5.9. Спектр поглощения комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

пурный цвет, так как цвет соединения определяется теми длинами волн, которые не поглощаются им, а пропускаются.

В модели поля лигандов это простое поглощение соответствует промотированию одного электрона с t_{2g}- на e_g-уровень, причем поглощение происходит, когда $h\nu = \Delta_0$ (см. рис. 5.7). Тетраэдрические комплексы d^1, по-видимому, также будут давать лишь одну полосу в спектре поглощения, хотя в этом случае переходом является перенос $e \rightarrow t_2$.

На рис. 5.9 показано типичное свойство спектров поглощения комплексов переходных металлов: области поглощения в общем довольно широкие. Это значит, что уровни, между которыми происходит переход, лежат в сравнимом интервале энергий. Поле лигандов зависит от расстояния металл—лиганд; колебания изменяют это расстояние. Энергии колебаний основных типов, их термически доступные гармоники имеют порядок нескольких сот обратных сантиметров ($см^{-1}$). Так как в большинстве случаев энергии подуровней основного и возбужденного состояний располагаются не параллельно, то этот механизм может объяснить ширину полос порядка 10^4 $см^{-1}$ [18]. Можно ожидать, что будет видна тонкая структура полосы, возникающая вследствие многих возможных переходов между отдельными колебательными уровнями основного и возбужденного состояний. Но обычно наблюдается лишь огибающая линий тонкой структуры.

Во многих случаях, и особенно в случае комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, в ширину полос поглощения вносит вклад другой важный фактор.

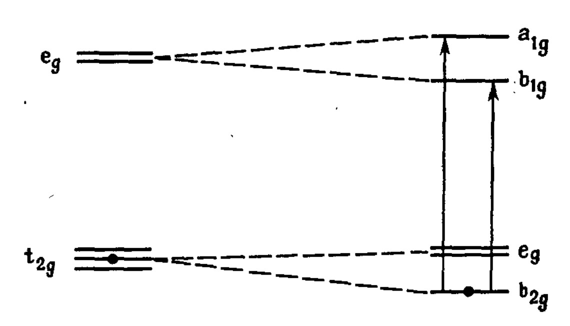


Рис. 5.10. Тетрагональное искажение Яна—Теллера в **октаэдрической** d^1-системе.

Существует строгая теорема Яна—Теллера [6], которая утверждает, что многоатомные соединения с орбитально-вырожденным основным состоянием нестабильны. Такие системы стабилизируются сами за счет легкого искажения лигандов, так, что симметрия понижается и орбитальное вырождение снимается. Октаэдрические комплексы имеют тенденцию к тетраэдрическому или тригональному искажению. Несколько упрощенное представление о природе эффекта Яна—Теллера можно получить из рассмотрения расщепления уровней энергии при переходе от чисто октаэдрического окружения к слегка тетрагонально искаженному, с аксиальными лигандами, расположенными ближе к центральному атому, чем экваториальные (левая часть рис. 5.5). Обычно расщепление Яна—Теллера мало по сравнению с Δ_o, но тем не менее имеется определенная стабилизация системы, если единственный электрон поместить на b_{2g}-орбиталь, появляющуюся при искажении окружения (рис. 5.10).

Два возможных перехода $b_{2g} \rightarrow a_{1g}$ и $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ обычно проявляются в спектре не как одиночные линии, а как вносящие вклад в общую ширину линии. В некоторых случаях наблюдается плечо (спектр $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ действительно имеет плечо; см. рис. 5.9). В следующем разделе будет показано, что вполне можно предсказать, которая из d^n-конфигураций обязана деформациям Яна—Теллера.

5.2.3. Расщепление термов свободного иона в полях лигандов

Для комплексов переходных металлов, где центральный ион имеет более одного электрона на d-орбиталях, ситуация усложняется межэлектронным отталкиванием. Это возмущение, обсужденное в разд. 3.3, даже в свободном ионе вызывает расщепление

уровней энергии. Следовательно, если ион $d^n (n > 1)$ поместить в поле лигандов, то, очевидно, должны рассматриваться два вида возмущения: одно, возникающее вследствие межэлектронного отталкивания, другое — от электростатического поля лигандов. Априори нельзя сказать, какое возмущение будет оказывать более сильное влияние на уровни энергии орбиталей, так как это зависит от силы поля лигандов. Для расчета суммарного влияния двух возмущений были приняты два приближения. В первом формально считается, что межэлектронное отталкивание — наиболее важный эффект. Поэтому сначала определяют термы, возникающие из данной d^n-конфигурации, а затем рассматривают влияние поля лигандов на каждый терм. Этот метод называют *приближением слабого поля*. Во втором методе, *приближении сильного поля*, поступают иначе: сначала рассматривают поле лигандов, а уже затем межэлектронное отталкивание как возмущение уровней энергии, возникающее вследствие расщепления полем лигандов. Если все расчеты выполнить корректно, то оба приближения должны приводить к одному результату [17]. Ограничимся качественным описанием приближения слабого поля.

Первый этап уже был проделан в разд. 3.3; результаты приведены в табл. 3.3 и 3.4. Напомним, что термы свободного иона характеризуются символами Рассела—Саундерса ^{2S+1}L. Теперь нас интересует число и порядок энергий компонент термов, возникающих из каждого терма свободного иона как следствие влияния электростатического поля лигандов.

Как и в случае одноэлектронных орбиталей (разд. 5.1), средством для определения числа энергетических уровней является теория групп. В конце главы «Симметрия и теория групп» было уже учтено расщепление термов в различном симметричном окружении (разд. 4.4). Используя табл. 3.4 и 4.7, изучим расщепление, которому подвергаются термы основного состояния d^n-конфигураций в октаэдрическом поле лигандов.

Число и тип компонент, на которые некоторые поля лигандов будут расщеплять терм с данным L, одинаковы, несмотря на d^n-конфигурацию, из которой этот терм возникает. Следовательно, основные конфигурации d^1, d^4, d^6 и d^9, которые все являются D-термами (табл. 3.4), расщепляются октаэдрическим полем на T_{2g} и E_g (табл. 4.7). Термы комплексных ионов характеризуются теоретико-групповыми обозначениями соответствующих неприводимых представлений групп с использованием прописных букв (как всегда для термов). Следует упомянуть важный момент, касающийся мультиплетности. Химическое окружение не взаимодействует непосредственно со спинами электронов, и поэтому все компоненты, на которые полем лигандов расщепляется отдельный терм, имеют ту же спиновую мультиплетность, что и исходный терм (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Расщепление термов основного состояния всех d^n-конфигураций в октаэдрическом поле [17]

Конфигурация	Пример	Расщепление	Расщепление	Пример	Конфигурация
d^1	Ti^{3+}	^2D → ^2E_g / $^2T_{2g}$	^2D → $^2T_{2g}$ / ^2E_g	Cu^{2+}	d^9
d^2	V^{3+}	^3F → $^3A_{2g}$ / $^3T_{2g}$ / $^3T_{1g}$	^3F → $^3T_{1g}$ / $^3T_{2g}$ / $^3A_{2g}$	Ni^{2+}	d^8
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}	^4F → $^4T_{1g}$ / $^4T_{2g}$ / $^4A_{2g}$	^4F → $^4A_{2g}$ / $^4T_{2g}$ / $^4T_{1g}$	Co^{2+}	d^7
d^4	Mn^{3+}, Cr^{2+}	^5D → $^5T_{2g}$ / ^5E_g	^5D → ^5E_g / $^5T_{2g}$	Co^{3+}, Fe^{2+}	d^6
d^5	Fe^{3+}, Mn^{2+}	^6S → $^6A_{1g}$			

Теория групп ничего не говорит о последовательности новых энергетических уровней. Чтобы получить количественные данные, к квантовомеханическому описанию свободного иона необходимо применить теорию возмущений. Но и здесь, чтобы найти качественный ответ (как и в разд. 5.1.1), по крайней мере в некоторых случаях могут помочь общие соображения.

D-терм свободного иона является пятикратно вырожденным. Чтобы представить протяженность пяти волновых функций в пространстве, необходимо исходить из симметрии d-орбиталей. Две из пяти компонент D-терма будут иметь максимальные протяженности в направлении осей, три другие — в направлениях между осями, соответственно в xy-, xz- и yz-плоскостях. Один электрон ^{2}D-терма, возникающего из d^1-конфигурации, будет испытывать меньшее отталкивание от электронов лигандов, если он будет локализован на одной из трех последних компонент термов, которые вместе образуют трехкратно вырожденный набор T_{2g}. Следовательно, порядок энергии $T_{2g} < E_g$*.

Чтобы понять ситуацию в случае d^9-конфигурации, необходимо вернуться к «дырочному формализму», введенному в разд. 3.3.3. Невырожденные термы, так же как «водородоподобные орбитали», могут содержать по два электрона. Если пятикратно вырожденный D-терм свободного иона содержит 9 электронов, то имеется одна «дырка», которую с электростатической точки зрения можно рассматривать как позитрон. Позитрон будет более стабильным в тех областях, где электрон менее стабилен, и наоборот. Поэтому картина энергий обращается для расщепления ^{2}D-терма, возникающего из конфигурации d^9: $E_g < T_{2g}$.

Заполненная наполовину конфигурация d^5 дает невырожденный центросимметричный основной терм ^{6}S свободного иона; он не расщепляется полем лигандов. (Тем не менее терм, наблюдаемый в поле, обозначается его теоретико-групповым символом $^6A_{1g}$.) Основной ^{5}D-терм d^4-конфигурации имеет одну дырку по сравнению с заполненной наполовину оболочкой. Следовательно, ситуация аналогична случаю с d^9: $E_g < T_{2g}$. С другой стороны, ^{5}D-терм d^6-конфигурации имеет на один электрон больше, чем центросимметричный ^{6}S-терм; эта ситуация аналогична случаю d^1: $T_{2g} < E_g$.

Аналогичные аргументы применимы к F-термам, хотя представить пространственную протяженность соответствующих семи вырожденных волновых F-функций труднее. В табл. 5.3 сведены расщепления основных термов всех d^n-конфигураций. Она сгруппирована таким образом, чтобы отметить близкое соответствие d^n- и d^{10-n}-конфигураций и термов, возникающих из них, что является, как было видно, следствием противоположности электронов

* То же заключение получается для более простой картины одноэлектронной d^1-орбитали в разд. 5.1.2.

и дырок. До сих пор было обсуждено только расщепление основных термов в октаэдрических полях лигандов. В тетраэдрическом комплексе число и тип компонент термов такие же, как и в октаэдрическом (см. табл. 4.7), но порядок энергий обратный. Это объясняется теми же причинами, что и в случае d^1-ионов, рассмотренных в разд. 5.1.3.

Таблица 5.3 позволяет предсказать, какие из d^n-конфигураций будут ответственны за искажение Яна—Теллера в октаэдрическом поле. Полностью симметрическое расположение шести лигандов является стабильным, только если основной терм орбитально невырожден, что справедливо в случае d^3-, d^5- и d^8-ионов. Все другие имеют основными термами T_{2g} или E_g, т. е. без искажения Яна—Теллера основное состояние было бы орбитально вырожденным. Симметрия в расположении лигандов должна быть понижена в такой степени, чтобы полностью снять это вырождение. Теорема Яна—Теллера не указывает ни величину, ни направления искажения, которое можно ожидать. Во многих случаях отклонения от идеального октаэдра достаточно велики и их можно обнаружить методом рентгеноструктурного анализа. Чаще всего встречается тетрагональное искажение; например, почти все октаэдрические комплексы Cu^{2+} (d^9, основной терм ^2E_g) и Mn^{3+} (d^4, основной терм ^5E_g) вследствие небольшого тетрагонального искажения имеют в действительности симметрию D_{4h} .

5.2.4. Диаграммы энергетических уровней

Как уже упоминалось в предыдущем разделе, определение величины расщепления, создаваемого полем лигандов, так же как и количественного соотношения различных энергетических уровней, требует довольно сложных квантовомеханических вычислений.

Возмущающий потенциал поля лигандов является функцией расстояния между центральным ионом и лигандами, эффективных зарядов и дипольных моментов лигандов. Обычно с достаточной точностью неизвестна ни одна из этих величин. Процедура для преодоления этой трудности следующая: выполняют квантовомеханические расчеты, оставляя ненадежные величины в качестве параметров уравнений. В действительности эти параметры, характеризующие данное поле лигандов, обязательно содержат величину Δ, расщепление полем лигандов. Вычисленные уровни энергии обычно представляются в виде диаграмм, имеющих в качестве ординаты энергию, а абсциссы — параметр Δ, означающий силу поля лигандов. Диаграммы уровней энергии в такой форме известны как диаграммы Оргела [7]. На рис. 5.11 и 5.12 даны диаграммы Оргела для ионов d^2 и d^8 в октаэдрических полях. В крайнем левом положении двух диаграмм при $\Delta_o = 0$ показаны термы Рассела—Саундерса свободных ионов (соответственно V^{3+} и Ni^{2+}). Каждый из

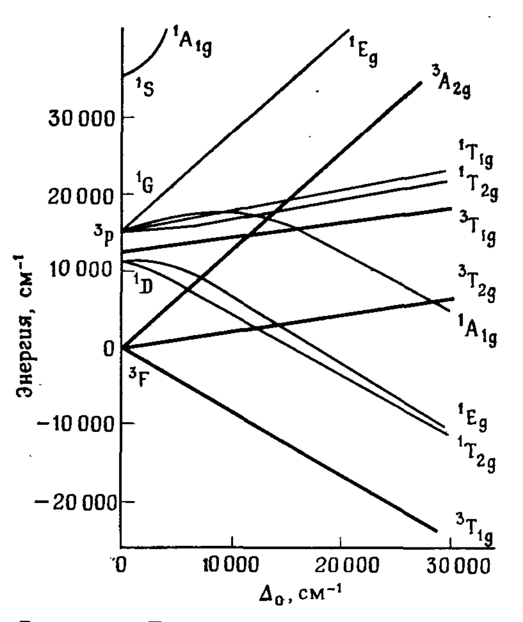


Рис. 5.11. Диаграмма энергетических уровней (диаграмма Оргела) для d^2-иона (V^{3+}) в октаэдрическом поле.

Полужирные линии означают те уровни, которые наиболее важны при интерпретации спектра.

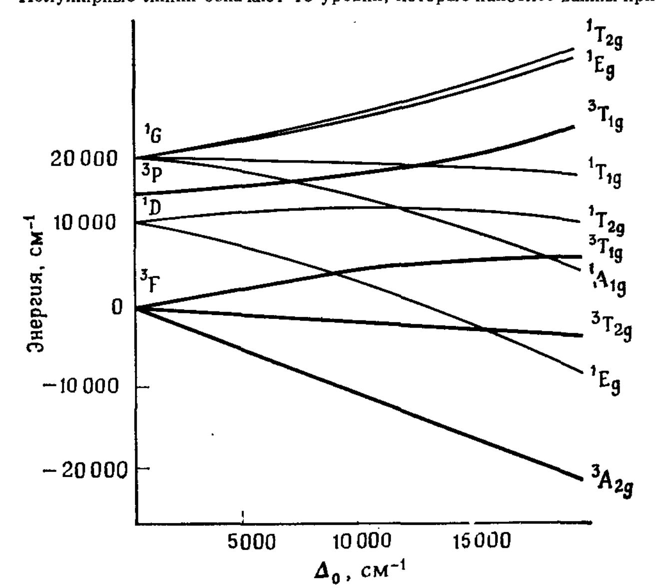


Рис. 5.12. Диаграмма энергетических уровней (диаграмма Оргела) для d^8-иона (Ni^{2+}) в октаэдрическом поле.

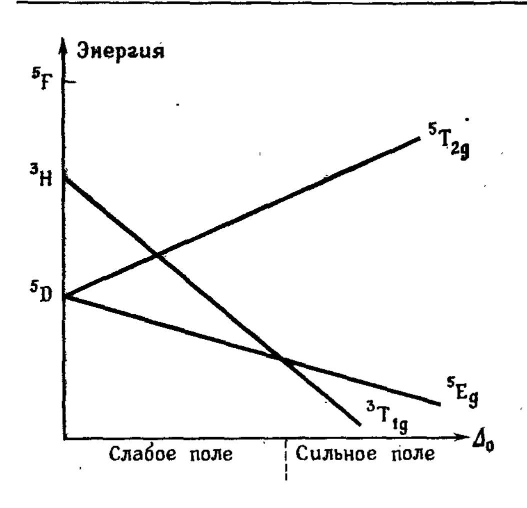


Рис. 5.13. Часть диаграммы Оргела для d^4-иона в октаэдрическом поле.

них расщепляется на компоненты, указанные в табл. 4.7. С увеличением силы поля расщепление возрастает. Следует отметить, что на рисунках показан не только основной терм, но и высшие термы свободного иона. Некоторые из них, хотя не все, важны для интерпретации спектров (разд. 5.2.5) (они отмечены жирными линиями).

Качественно рис. 5.11 и 5.12 близки. Однако имеется обратный порядок энергий в группе компонент, возникающих из каждого терма свободного иона, что уже отмечено было в табл. 5.3 для основного состояния термов (противоположность электронов и дырок). Кроме того, видно, что некоторые линии прямые, а некоторые изогнуты. Кривизна обусловлена тем фактом, что одинаково обозначенные термы (т. е. одинаковой симметрии и мультиплетности) взаимодействуют между собой. Соответствующие линии никогда не пересекаются (правило непересечения), а наоборот, отталкиваются, т. е. отгибаются в разные стороны одна от другой. Это отталкивание может даже изменить энергетическую картину (см., например, компоненты термов ^1G на рис. 5.11 и 5.12).

На рис. 5.13 показана нижняя часть энергетической диаграммы иона d^4. По сравнению с рис. 5.11 и 5.12 имеется только одно важное различие: на рис. 5.11 и 5.12 один и тот же терм остается основным вне зависимости от силы поля лигандов. А в случае d^4 ^5E_g-терм (квинтиплетный терм, четыре неспаренных электрона) является основным в слабых полях, тогда как в более сильных полях наименьшим по энергии становится $^3T_{1g}$-терм (триплетный терм, два неспаренных электрона). Следовательно, комбинированное и количественное рассмотрение межэлектронного отталкивания и расщепления полем лигандов приводит к тому же результату, что и упрощенное и качественное рассмотрение только эффекта лигандов (табл. 5.1): d^2-ион имеет всегда два неспаренных

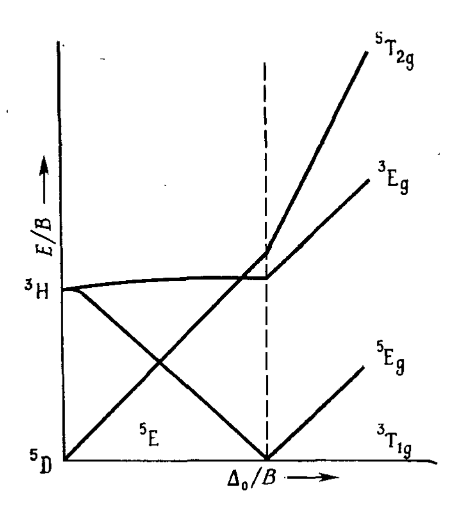


Рис. 5.14. Часть диаграммы Танабе—Сугано для d^4-иона в октаэдрическом поле.

электрона, а d^4 — имеет «высокий спин» в слабом и «низкий спин» в сильном октаэдрическом поле.

В литературе имеются диаграммы энергетических уровней для всех других d^n-конфигураций (например, [16, 18, 19]). Часто дается несколько отличное представление по Танабе и Сугано [8]. Вместо использования абсолютных единиц энергии (например, $см^{-1}$) для шкал абсцисс и ординат единицей масштаба является параметр межэлектронного отталкивания (параметр Рака) B. Преимущество такого представления очевидно: разделение термов свободного иона существенно зависит от B (и от $C \simeq 4B$), как показано в разд. 3.3.5, но B различно для разных металлов. Если в качестве единицы энергии используют B, то каждая d^n-диаграмма становится более общеприменимой и уже не ограничивается лишь отдельным ионом, разделение уровней которого в свободном состоянии использовалось при построении диаграммы. Дальнейшая особенность диаграмм Танабе—Сугано следует из того, что энергетический уровень наинизшего терма всегда берется с нулевой энергией. Это приводит к несколько иному виду этих диаграмм, особенно в случаях, когда имеет место изменение терма основного состояния. На рис. 5.14 приведена часть диаграммы Танабе—Сугано для d^4 (термы те же, что и на рис. 5.13). Диаграмма прерывается в точке при той силе поля, когда основным становится другой терм.

Энергетические диаграммы d^n-систем в тетраэдрическом поле тесно связаны с диаграммами, полученными для октаэдрических полей. Ранее уже было показано, что число и типы подуровней, на которые расщепляется каждый свободный ион, одинаковы в обоих случаях (табл. 4.7). Различие заключается в том, что уров-

ни энергии инвертированы. Так, для d^2-иона в тетраэдрическом комплексе возникающие из ^3F-терма триплетные термы таковы: $^3A_2 < {}^3T_2 < {}^3T_1$ (см. рис. 5.11), а возникающие из ^1D-терма синглетные термы таковы: $^1E < {}^1T_2$ и т. д.

5.2.5. Интерпретация спектров

Видимая область и ближняя область ультрафиолетового спектра комплексов переходных металлов обусловлены электронными переходами из основного терма в некоторые возбужденные термы. Важное правило отбора говорит, что разрешены только переходы с равной спиновой мультиплетностью, а все другие являются запрещенными.

Отнесение полос осуществляется согласованием наблюдаемого спектра с соответствующей диаграммой энергетических уровней (например, рис. 5.12 для d^8-иона в октаэдрическом поле). Предполагается, что энергии различных термов отложены по ординате диаграммы. В качестве примера рассмотрим два октаэдрических d^8-комплекса: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$*. Их спектры состоят из трех довольно хорошо определяемых полос (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Электронные спектры $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ [9, 10]

Комплекс	Наблюдаемая энергия, $см^{-1}$	Предсказанная энергия, $см^{-1}$
$Ni(H_2O)_6^{2+}$	8 500	8 500
	13 500	14 000
	25 300	27 000
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	10 750	10 750
	17 500	17 680
	28 200	30 410

Диаграмма энергетических уровней показывает (рис. 5.12), что основным термом является $^3A_{2g}$. Так как разрешены переходы только между термами одинаковой мультиплетности, то полосы поглощения приписаны переходам $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ и $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Чтобы увидеть, как предсказания ТПЛ согласуются с экспериментальным спектром, следует определить, имеется ли

* Подробное описание и интерпретация спектров многих комплексов переходных металлов даны в работе [21].

какая-либо величина Δ, которая будет давать полосы поглощения в области наблюдаемых энергий (ср. рис. 5.12). Действительно, если провести вертикальные линии на рис. 5.12 так, чтобы энергетическое расщепление между $^3A_{2g}$ и $^3T_{2g}$ согласовывалось бы с низшей энергетической полосой (8500 $см^{-1}$ для комплекса воды и 10 750 $см^{-1}$ для аммиачного комплекса), то последующие полосы поглощения, соответствующие разрешенным по спину переходам, предсказываются при значениях волновых чисел, которые находятся в разумном согласии с экспериментом (см. табл. 5.4). Отметим, что в случае d^8 абсцисса и энергетическое расщепление между двумя низшими триплетными термами равны. Следовательно, Δ можно получить прямо из положения максимума низшей полосы поглощения в спектре, но это не всегда так. В случае d^2- и низкоспиновых d^4-, d^6-, d^7-комплексов необходимо учитывать поправки на конфигурационное взаимодействие и взаимодействие термов [17]; тогда значение Δ отличается на 20% от положения максимума первой полосы.

Табл. 5.4 показывает также, что аммиак как лиганд создает более сильное поле, чем вода, так как его величина Δ (10 750 $см^{-1}$) больше, чем воды (8500 $см^{-1}$).

Особыми ионами, такими, как Mn^{2+} и Fe^{3+}, являются ионы металлов с заполненными наполовину *d*-оболочками (d^5). Их основной терм ^6S не расщепляется полем лигандов (табл. 4.7), и нет секстиплетных термов, пригодных для разрешенных по спину переходов (табл. 3.3). Тем не менее комплексы этих ионов могут быть слабо окрашены и обнаруживать спектры поглощения, хотя и очень малой интенсивности. Они обусловлены *запрещенными по спину* переходами в квадруплетные термы, имеющими некоторую интенсивность вследствие механизма, включающего спин-орбитальное взаимодействие [17]. Эти *интеркомбинационные полосы* в 10^2 раз слабее разрешенных по спину переходов. В спектрах, содержащих полосы от переходов между термами равной спиновой мультиплетности, интеркомбинационные полосы в основном слишком слабы, чтобы их можно было обнаружить; в некоторых случаях они проявляются в виде плечей.

Интерпретация спектров тетраэдрических комплексов не требует никаких дополнительных знаний по сравнению с интерпретацией октаэдрических. Справедливы те же диаграммы уровней энергии, если принять в расчет их обращенный порядок, а также соответствие между дырками и электронами (разд. 5.2.4). Следовательно, рис. 5.12 справедлив не только для d^8-иона в октаэдрическом окружении, но и для тетраэдрического d^2-комплекса*,

* Сказанное справедливо, только если параметры Рака *B* одинаковы; в противном случае диаграмма дает только качественную информацию, а для количественных соотношений требуется обратиться к соответствующей диаграмме Танабе—Сугано.

а рис. 5.14 можно использовать для d^6-иона в тетраэдрическом поле и т. д. Как уже отмечалось ранее (разд. 5.2.1), тетраэдрические комплексы имеют в общем более интенсивные спектры, чем октаэдрические.

В плоскоквадратных комплексах D- и F-термы основных состояний различных d^n-конфигураций (за исключением d^5) расщепляются каждый на четыре подуровня (D_{4h}-симметрия, табл. 4.7). Следовательно, должно иметься три разрешенных по спину перехода из состояния с основным термом. В некоторых случаях (например, $[PtCl_4]^{2-}$) наблюдаются три полосы, но большей частью одна или две из них маскируются полосами переноса заряда со значительно большим коэффициентом экстинкции [11].

5.2.6. Спектрохимический и нефелоауксетический ряды лигандов

В предыдущем разделе было показано, как параметр поля лигандов Δ можно определить из экспериментальных данных. Теперь имеется возможность сравнить различные окружения лигандов и ионы металлов в отношении силы поля лигандов; некоторые такие данные приведены в табл. 5.5.

Оказывается, что лиганды можно расположить по возрастающему значению Δ и что такие ряды одинаковы для разных центральных ионов. Их называют *спектрохимическим рядом.* В таком ряду установлена последовательность большого числа лигандов (см., например, [21, 24]):

$$I^- < Br^- < Cl^- \sim \underline{S}CN^- < N_3^- < F^- < (NH_2)_2C\underline{O} < OH^- < ox^{2-} \sim \text{malonat}^{2-} <$$

$$H_2O < \underline{N}CS^- < py \sim NH_3 \sim PR_3 < \underline{N}H_2CH_2CH_2\underline{N}H_2 \sim \underline{S}O_3^{2-} < NH_2OH <$$

$$\underline{N}O_2^- \sim \text{dipy} \sim o\text{-phen} < H^- \sim CH_3^- \sim C_6H_5^- < \underline{C}N^- \sim \underline{C}O < \underline{P}(OR)_3.$$

(В сомнительных случаях атом, связанный с металлом, подчеркнут.)

Правило среднего окружения было установлено эмпирически. Оно утверждает, что величины Δ смешанных комплексов $[MA_nB_{6-n}]$ определяются приблизительно линейной интерполяцией между значениями Δ комплексов $[MA_6]$ и $[MB_6]$. Замещение одного лиганда другим, который стоит в ряду правее, будет вызывать сдвиг спектра в сторону больших волновых чисел (см. табл. 5.5).

В табл. 5.5 отмечены некоторые особенности, связанные с центральным ионом: Δ увеличивается с ростом степени окисления; для одного и того же лиганда и одинаковой степени окисления нет больших различий Δ в пределах данного ряда переходных элементов, но при переходе от одного ряда к другому Δ возрастает.

Порядок лигандов в спектрохимическом ряду очень трудно объяснить в рамках чисто электрической модели, так как нейтральные

Таблица 5.5

Некоторые значения Δ октаэдрических комплексов ML_6

Ион металла	Конфигурация	Δ, $см^{-1}$				Литература
		Cl^-	H_2O	NH_3	CN^-	
V(III)	d^2	11 000	17 800	—	22 200	21
Cr(III)	d^3	13 600	17 400	21 600	26 300	12
Cr(II)	d^4	—	13 900	—	—	12
Co(III)	d^6	—	20 760	22 870	32 200	21
Co(II)	d^7	—	9 300	10 100	—	12
Rh(III)	d^6	20 400	27 000	34 000	45 500	12,21
Ni(II)	d^8	7 300	8 500	10 800	—	12

лиганды, такие, как пиридин, NH_3 или H_2O, создают более сильное поле, чем отрицательные ионы Cl^-, OH^- и т. д. Ряд скорее указывает, что параметр поля лигандов Δ определяется вкладом электростатических эффектов, так же как и ковалентностью. Последний эффект лучше объясняется с точки зрения теории молекулярных орбиталей для связи металл — лиганд (см. разд. 6.4.1).

Имеется другой способ расположения разных лигандов в ряд, который известен как *нефелоауксетический ряд** [13]. Чтобы понять принцип объединения в этот ряд, необходимо вернуться к параметру межэлектронного отталкивания *B* (параметр Рака). В разд. 3.3.5 было показано, что термы свободного иона задаются функциями трех параметров *A*, *B* и *C*. Из них особенно важен параметр *B*, так как разница в энергиях между термами с максимальной спиновой мультиплетностью есть функция только *B*. В случае d^2-иона представленная уравнением (3.7) разница в энергиях между основным термом ^3F и первым возбужденным термом ^3P равна 15 *B*. Следовательно, значение *B* свободного иона можно установить из анализа его эмиссионных спектров. В литературе [21] имеются значения *B* (и *C*) для всех важных ионов переходных металлов в свободном состоянии.

Уровни энергии иона металла в поле лигандов, представленные диаграммами Оргела и Танабе—Сугано, являются функциями не только *A*, *B* и *C*, но и Δ. Если Δ определяют из спектра, то *B* можно вычислить [7, 8, 17]. Было найдено, что величины *B* комплексов металлов всегда меньше, чем для соответствующих свободных ионов. Это означает уменьшение взаимного отталкивания электронов на *d*-орбиталях, что в свою очередь указывает на делокализа-

* Термин *нефелоауксетический* происходит от греческих слов νεφελη — облако и αὐξάνειν — расширение, увеличение.

цию электронной плотности с металла на атомы лигандов или, другими словами, на расширение электронного облака, принадлежащего иону металла (отсюда и название нефелоауксетический эффект — расширение облака). В табл. 5.6 приведены некоторые величины B комплексов по сравнению с соответствующими величинами свободных ионов (B_0) и указан порядок величин эффектов, которые можно обнаружить.

Таблица 5.6

Некоторые величины B для октаэдрических комплексов ML_6 [12]

Ион металла	Конфигурация	B_0, см$^{-1}$	B, см$^{-1}$			
			H_2O	NH_3	Cl^-	CN^-
Cr(III)	d^3	950	750	670	510	520
Co(III)	d^6	1050	720	660	—	440
Rh(III)	d^6	800	500	460	400	—
Ni(II)	d^8	1130	940	890	780	—

Уменьшение B обычно дается соотношением

$$\frac{B_{\text{in complex}}}{B_{\text{in free ion}}} = \frac{B}{B_0} = \beta.$$

Многие лиганды располагаются в нефелоауксетический ряд по мере уменьшения β [12]:

$$F^- > H_2O > (NH_2)_2C\underline{O} > NH_3 > ox^- \sim \dot{N}H_2CH_2CH_2NH_2 > \underline{N}CS^- >$$
$$> Cl^- \sim CN^- > Br^- > S^{2-} \sim I^-.$$

Очевидно, чем меньше β, тем больше эффект расширения электронного облака на лиганды.

Нефелоауксетический ряд параллелен ряду электроотрицательности связанных с металлом атомов лигандов, и это находится в соответствии с картиной распределения электронов при образовании ковалентной связи. Имеются экспериментальные методы, которые могут демонстрировать распределение электронов между атомами металла и лигандами, такие, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) или ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Однако их лучше обсудить в рамках теории молекулярных орбиталей.

5.3. МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Многие соединения переходных металлов имеют один или более неспаренных электронов (см. табл. 5.1), которые являются причиной их постоянного магнитного момента. Такие вещества втягиваются магнитным полем, и их называют *парамагнитными.*

5.3.1. Парамагнетизм неспаренных спинов

В противоположность интерпретации электронных спектров, где следует принимать во внимание возбужденные состояния, обсуждение магнитного поведения соединений переходных металлов базируется главным образом на их поведении в основном состоянии. Как было видно в разд. 5.1.2, число n* неспаренных электронов в основном состоянии зависит от силы поля (см. табл. 5.1). Квантовое число S основного терма дается суммой s_i всех неспаренных электронов (см. приложение 3.1):

$$S = \sum s_i = \mathrm{n}\,\frac{1}{2}\,. \tag{5.1}$$

Как и для одного электрона, где магнитный момент, обусловленный спином, дается выражением в магнетонах Бора [см. уравнение (2.27)]

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\,,$$

так и для многоэлектронного атома спиновый магнитный момент равен

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}\,. \tag{5.2}$$

Используя уравнение (5.1), получаем

$$\mu_s = \sqrt{\mathrm{n}(\mathrm{n}+2)}\,. \tag{5.3}$$

Следовательно, из определения магнитного момента можно вычислить число неспаренных электронов отдельного иона. Это позволяет проверить предсказания ТПЛ (табл. 5.1). Более того, часто определение n — это метод нахождения валентного состояния иона. Магнитный момент парамагнитной частицы нельзя измерить прямо, но его можно вычислить из значения магнитной восприимчивости твердого вещества или его раствора. Определяемая эксперименталь-

---

* Одну и ту же букву *n* обычно используют для обозначения общего числа d-электронов в d^n-конфигурации и для числа неспаренных электронов; в данной книге будет использовано курсивное *n* для первых и прямое n для вторых.

но объемная восприимчивость $\varkappa$ связана с молярной восприимчивостью χ_{mol} соотношением

$$\chi_{mol} = \frac{\varkappa}{c}, \tag{5.4}$$

где c — молярная концентрация парамагнитного соединения. С другой стороны, χ_{mol} зависит от магнитного момента и температуры в соответствии с

$$\chi_{mol} = \frac{N\mu^2}{3kT} = C/T, \tag{5.5}$$

где N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана. Обратная пропорциональность между χ_{mol} и T известна как закон Кюри, но многие вещества подчиняются другому закону, известному как *закон Кюри — Вейсса*:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta}, \tag{5.6}$$

Таблица 5.7

Магнитные моменты октаэдрических комплексов ионов первого ряда переходных металлов [14]

Конфигурация	Центральный ион	Число неспаренных электронов n	$2\sqrt{S(S+1)}$, μ_B	μ_{eff}, μ_B
d^1	Ti^{3+}	1	1,73	1,65—1,79
d^2	V^{3+}	2	2,83	2,75—2,85
d^3	Cr^{3+}	3	3,87	3,70—3,90
Слабое поле («высокий спин»)				
d^4	Cr^{2+}	4	4,90	4,75—4,90
d^5	Fe^{3+}	5	5,92	5,70—6,0
d^6	Co^{3+}	4	4,90	4,3
d^7	Co^{2+}	3	3,87	4,30—5,20
Сильное поле («низкий спин»)				
d^4	Cr^{2+}	2	2,83	3,20—3,30
d^5	Fe^{3+}	1	1,73	2,00—2,50
d^6	Co^{3+}	0	0	Диамагнитен
d^7	Co^{2+}	1	1,73	1,8
d^8	Ni^{2+}	2	2,83	2,80—3,50
d^9	Cu^{2+}	1	1,73	1,70—2,20

где θ — постоянная, имеющая размерность температуры. Однако на практике обычно не выясняют, который из двух законов имеет место, а рассчитывают магнитный момент, используя уравнение (5.5), и результат называют *эффективным магнитным моментом* μ_{eff} при данной температуре (обычно комнатной):

$$\mu_{\text{eff}} = 2{,}84\sqrt{\chi_{\text{mol}} T}\,. \quad (5.7)$$

Табл. 5.7 показывает, что во многих случаях экспериментальные данные по μ_{eff} находятся в хорошем согласии с уравнениями (5.2) или (5.3), а также предсказаниями ТПЛ. Но также существуют и многочисленные комплексы переходных металлов, имеющие магнитные моменты, значительно превышающие рассчитанные из уравнения (5.2). Это обусловлено вкладом орбитального момента количества движения в магнитный момент.

5.3.2. Вклады от орбитального магнетизма

С учетом спинового и орбитального магнетизма магнитный момент (в магнетонах Бора) для одного неспаренного электрона равен [см. уравнения (2.25) и (2.27)]:

$$\mu_{l+s} = \sqrt{l(l+1) + 4s(s+1)}\,.$$

Соответственно момент многоэлектронного иона, как можно предположить, имеет величину

$$\mu_{L+S} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (5.8)$$

при условии, что спин-орбитальное взаимодействие слабое и им можно пренебречь, т. е. если справедлива связь Рассела—Саундерса. Это значит, что μ_{eff} должен быть больше, чем ожидаемая величина по формуле (5.2) во всех случаях, за исключением ионов с $L = 0$ (т. е. с основным S-термом). Тем не менее только «спиновая формула» [уравнение (5.2)] является хорошим приближением во многих случаях, и при отклонениях от нее значения моментов в целом меньше, чем можно получить по уравнению (5.8). Причина заключается в том, что орбитальный вклад частично или полностью «заморожен» за счет химического окружения иона металла. Это происходит вследствие того, что электростатическое поле лигандов ограничивает орбитальное движение электронов. Чтобы в каждом отдельном случае найти, подавляется ли орбитальный вклад в μ_{eff} и в какой степени, требуется теория возмущений [17]. Таким образом, для ионов металлов в октаэдрических и тетраэдрических полях лигандов, имеющих трехкратно вырожденные основные термы (Т-термы), магнитные моменты, как оказывается, значительно отклоняются от чисто спинового значения, тогда как для ионов с дважды вырожденным или невырожденным основными термами орбитальный вклад дол-

жен быть полностью заморожен. Эти результаты сведены в табл. 5.8 (ср. табл. 5.3).

Таблица 5.8

Ожидаемый орбитальный вкад в магнитные моменты октаэдрических и тетраэдрических комплексов

Конфигурация	Октаэдрические комплексы		Тетраэдрические комплексы[а]	
	основной терм	орбитальный вклад	основной терм	орбитальный вклад
d^1	$^2T_{2g}$	+	^2E	—
d^2	$^3T_{1g}$[б]	+	$^3A_2$	—
d^3	$^4A_{2g}$	—	$^4T_1$	+
d^4 (высокий спин)	^5E_g	—	$^5T_2$	+
d^4 (низкий спин)	$^3T_{1g}$[в]	+		
d^5 (высокий спин)	$^6A_{1g}$	—	$^6A_1$	—
d^5 (низкий спин)	$^2T_{2g}$	+		
d^6 (высокий спин)	$^5T_{2g}$	+	^5E	—
d^6 (низкий спин)	$^1A_{1g}$	—		
d^7 (высокий спин)	$^4T_{1g}$	+	$^4A_2$	—
d^7 (низкий спин)	^2E_g	—		
d^8	$^3A_{2g}$[г]	—	$^3T_1$	+
d^9	^2E_g	—	$^2T_2$	+

[а] Тетраэдрические комплексы в основном высокоспиновые, так как Δ_t обычно мало по сравнению с энергией спаривания.
[б] Ср. с рис. 5.11.
[в] Ср. с рис. 5.13 или 5.14.
[г] Ср. с рис. 5.12.

Рассмотрим два примера. Комплекс Cr(II) (d^4) в слабом октаэдрическом поле лигандов имеет четыре неспаренных электрона и терм основного состояния ^5E_g. Из табл. 5.8 видно, что не должно быть никакого орбитального вклада. По формуле чисто спинового магнитного момента $\mu_{eff} = 4{,}90\ \mu_B$, а экспериментально найденные значения равны 4,75 — 4,90 μ_B (табл. 5.7). Тот же ион Cr(II) в сильном октаэдрическом поле является низкоспиновым, т. е. имеет только два неспаренных электрона. Терм основного состояния $^3T_{1g}$ допускает орбитальный вклад. В действительности экспериментальные значения μ_{eff} (3,2—3,3 μ_B) значительно выше, чем полученные по формуле чисто спинового момента (2.83 μ_B).

Имеются также и другие механизмы, ответственные за отклонение магнитного момента от чисто спинового значения. Так, в тетраэдри-

ческом комплексе Co(*II*) с тремя неспаренными электронами и основным термом $^4A_2$ (см. табл. 5.8) не должно наблюдаться орбитального вклада. Тем не менее вместо чисто спинового значения 3.87 μ_B экспериментально наблюдаются значения 4,4—4,8 μ_B. В работе [15] показано, что в этом случае спин-орбитальное взаимодействие является механизмом, посредством которого некоторая доля первого возбужденного состояния $^4T_2$ примешивается к основному состоянию, таким образом приводя к появлению орбитального момента и возрастанию μ_{eff} выше чисто спинового значения.

В некоторых случаях (особенно для ионов второго и третьего рядов переходных элементов и для редкоземельных ионов) спин-орбитальное взаимодействие среди разных подуровней основного терма становится достаточно важным. Как упомянуто в разд. 3.4, спин-орбитальное взаимодействие расщепляет основные термы (и все другие термы) на $(2S + 1)$-состояний. Если расстояние между уровнями энергий $>kT$, то занято лишь самое низшее состояние и, следовательно, имеется основной терм. В этом особом случае магнитный момент дается выражением

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\,, \tag{5.9}$$

где g — фактор Ланде*:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\,. \tag{5.10}$$

Но если расстояния между энергетическими $(2S + 1)$-состояниями порядка kT, то влияние спин-орбитального взаимодействия может приводить к значениям μ_{eff}, которые либо больше, либо меньше чисто спинового значения. Так, группы Pt и Pd имеют очень низкие экспериментальные значения магнитных моментов.

Отметим, что для $L = 0$ уравнение (5.9) становится идентичным формуле для чисто спинового момента (5.3), так как тогда $J = S$ и, следовательно, $g = 2$.

5.3.3. Диамагнетизм, ферромагнетизм и антиферромагнетизм

Диамагнетизм обусловлен магнитным моментом, индуцированным в заполненных оболочках внешним магнитным полем. Так как индуцированный момент противоположен приложенному полю, диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля. Диамагнетизм является свойством всей материи, поскольку все вещества имеют заполненные электронные оболочки. Обычно диамагнетизм на несколько порядков слабее парамагнетизма. Поэтому в случае пара-

---

* Ланде установил это соотношение эмпирически, прежде чем оно было выведено квантовомеханически.

магнитных соединений переходных металлов поправками на диамагнетизм в общем можно пренебречь. Разбавленные растворы парамагнитных соединений могут быть диамагнитными; парамагнитная восприимчивость растворенного вещества определяется как разница между восприимчивостями раствора и растворителя.

Ферромагнетизм и антиферромагнетизм вызваны межионными взаимодействиями между парамагнитными частицами. В ферромагнитных веществах магнитные моменты отдельных ионов стремятся выстроиться параллельно и, таким образом, воздействуют друг на друга; в антиферромагнетиках ориентация моментов такова, чтобы скомпенсировать друг друга. Выше некоторой температуры (различной для каждого соединения и называемой соответственно температурами Кюри и Нееля для двух типов магнетизма) тепловые колебания разрушают ориентацию, и соединения в дальнейшем ведут себя как обычные парамагнетики. Ферромагнетизм необычен для комплексов переходных металлов; его наблюдение в растворах комплексов Fe, Co и т. д. обычно свидетельствует о разложении комплекса и восстановлении металла до коллоидного состояния.

Антиферромагнитное поведение иногда обнаруживается в полиядерных комплексах переходных металлов с двумя или тремя парамагнитными ионами; μ_{eff} в этом случае заметно меньше, чем для изолированных ионов. Антиферромагнетизм обычно обнаруживается в димерах (с галогенами, кислородом, серой и т. д. в качестве мостиков).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bethe H.*, Ann. Phys., **3**, 133 (1929).
2. Ref. [17], p. 22.
3. *Cotton F. A.*, Chemical Applications of Group Theory, Interscience Publ., 1963, p. 220.
4. Ref. [17], p. 90.
5. *Ilse F.*, *Hartmann H.*, Z. Phys. Chem., Frankfurt, **197**, 239 (1951).
6. *Jahn H. A.*, *Teller E.*, Proc. Roy. Soc. Ser. **A**, **161**, 220 (1937).
7. *Orgel L. E.*, J. Chem. Phys., **23**, 1004 (1955).
8. *Tanabe Y.*, *Sugano S.*, J. Phys. Soc. Jap., **9**, 755 (1954).
9. *Gray H. B.*, J. Chem. Educ., **41**, 2 (1964).
10. *Оргел Л. Е.* Введение в химию переходных металлов (Теория поля лигандов). Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
11. *Gray H. B.*, *Ballhausen C. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 260 (1963).
12. *Jørgensen C. K.*, Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions, J. Gjellerups Forlag, Copenhagen, 1957.
13. *Schäffer C. E.*, *Jørgensen C. K.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 143 (1958).
14. *Figgis B. N.*, *Lewis J.*, in: J. L. Lewis and R. G. Wilkins, Eds., Modern Coordination Chemistry, Interscience, Publ. New York, 1960.
15. *Penny W. G.*, *Schlapp R.*, Phys. Rev., **42**, 666 (1932).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

16. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия, Пер. с англ. Ч. 1 и 2. — М.: Мир, 1969. Гл. 26.
17. *Schläfer H. L., Gliemann G.*, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt, Germany, 1967.
18. *Figgis B. N.*, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., 1966.
19. *Schuster P.*, Ligandenfeldtheorie, Verlag Chemie, 1973.
20. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
21. *Lever A. B. P.*, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, 1968.
22. *Ferguson J.*, Spectroscopy of 3d complexes, in: S. J. Lippard, Ed., Progress in Inorg. Chem., **12**, 159 (1970).
23. *Figgis B. N., Lewis J.*: The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes in: F. A. Cotton, Ed., Progress in Inorg. Chem. **6**, 37 (1964).
24. *Jørgensen C. K.*, Modern Aspects of Ligand Field Theory, North Holland Publ. Comp., 1971.

6. Теория молекулярных орбиталей (МО) комплексов переходных металлов

В предыдущей главе была рассмотрена теория поля лигандов как удобный метод для изучения природы и последовательности расщепления орбиталей центрального иона переходного металла его химическим окружением. При учете особого значения иона металла появилась возможность интерпретировать стереохимию, спектры поглощения и магнитные свойства комплексов. Но ТПЛ полагает, что ион металла и лиганды удерживаются вместе электростатическими силами; она не учитывает другие вклады в связь, а некоторые явления свидетельствуют о существовании обобществленных электронов. Так, нефелоауксетический эффект (разд. 5.2.6) предполагает, что расширение электронного облака металла есть результат ковалентного взаимодействия с электронами лигандов, а спектрохимический ряд нельзя объяснить чисто электростатическим взаимодействием. Помимо этого, прямую информацию о распределении электронной плотности в комплексах, указывающую также на обобществление электронов, дают экспериментальные методы — ЭПР, ЯМР, ЭСХА; они будут обсуждены в данной главе (разд. 6.4).

Теория молекулярных орбиталей (МО) дает основу для понимания ковалентности. Сначала теория была развита для двухатомных молекул и ароматических углеводородов (Малликен, Хунд, Хюккель), а первое ее применение к координационным соединениям было осуществлено Ван Флеком [1]. Хотя количественные расчеты МО комплексов переходных металлов лежат вне рамок данной книги, качественное обсуждение теории и ее результатов даст хорошее толкование картины химической связи в этих соединениях.

Сначала введем определения и опишем основные положения и методы теории МО для расчета малых молекул, выбирая потенциальные лиганды для комплексов переходных металлов и субстраты каталитических процессов; затем займемся качественным описанием МО самих комплексов.

6.1. ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ МО

Квантовая химия учит рассматривать электрон и атомы не как частицы, а описывать их волновыми функциями (атомными орбиталями), которые являются решениями уравнения Шрёдингера (гл. 2)

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi. \tag{6.1}$$

Следовательно, необходимо рассматривать процесс образования связи между атомами как изменение волновых функций отдельных атомов. Атомные орбитали, очевидно, будут в некоторой степени перекрываться, если атомы сблизятся на расстояния, на которых они влияют один на другой. Уравнение Шрёдингера включает эту квантовомеханическую задачу, и в принципе можно записать соответствующий гамильтониан, принимая в расчет взаимодействия между всеми рассматриваемыми электронами и атомами. Однако, как и в случае более тяжелых атомов (гл. 3), математические трудности решения волнового уравнения преодолеть невозможно (за исключением простого случая иона молекулярного водорода H_2^+, состоящего из одного электрона и двух протонов). Теория МО дает способ для записи молекулярных волновых функций, которые являются приблизительными решениями уравнения Шрёдингера*.

6.1.1. Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)

Основную процедуру теории МО можно сформулировать в следующем виде: необходимо рассмотреть все атомы, участвующие в образовании молекулы; лишить их электронов, зафиксировав ядра в положениях, отвечающих связи; построить молекулярные волновые функции (молекулярные орбитали МО), охватывающие все ядра, и заполнить их с учетом принципов Ауфбау, Паули и правил Хунда имеющимися электронами. Другими словами, теория МО пытается описать молекулу в рамках основных концепций структуры атома с учетом того, что МО есть многоцентровые орбитали.

Для построения МО принимают, что электрон вблизи некоторого ядра А ведет себя так, как если бы он принадлежал только этому ядру, т. е. так, как если бы он «двигался» на любой из атомных орбиталей (АО) атома А; то же принимают для электрона вблизи ядра В и т. д. Математическим выражением этого допущения является линейная комбинация рассматриваемых атомных орбиталей, т.е. сумма, в которой каждая АО имеет некоторый коэффициент:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \cdots \qquad (6.2)$$

(В данной главе будет использовано обозначение Ψ для МО и φ для АО).

При выборе АО отдельных атомов, которые должны быть объединены в МО, необходимо учитывать два важных правила:**

* Другим приближением является теория валентных связей. Она не будет здесь рассмотрена, так как имеет некоторые недостатки в применении к комплексам переходных металлов; например, она не учитывает расщепления d-уровней и, следовательно, не позволяет интерпретировать или предсказывать спектры и не объясняет тонкие магнитные свойства.

** Не будет ошибкой, если и не учитывать эти правила; они в основном уменьшают вычислительную работу. АО, которые не удовлетворяют этим правилам, будут появляться в ходе расчета с исчезающе малыми коэффициентами.

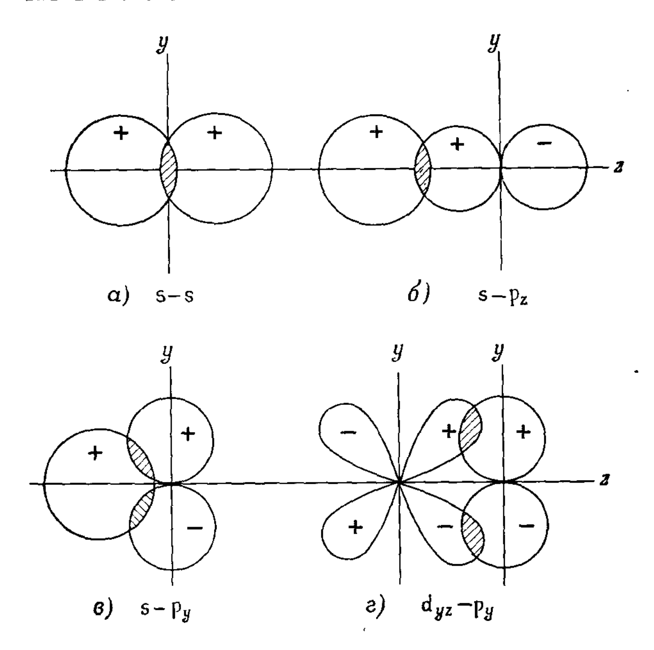


Рис. 6.1. Перекрывание атомных орбиталей.

1) Энергии объединяющихся АО не должны слишком сильно различаться.

2) Объединяющиеся АО должны иметь одинаковую симметрию по отношению к остову молекулы; эту же симметрию будет иметь и результирующая орбиталь (МО).

Энергетическое требование можно пояснить при рассмотрении связи переходный металл — углерод. Углерод дает только 2*s*- и 2*p*-орбитали; однако образование связи будет происходить не с 2*s*- и 2*p*-орбиталями металла, хотя, очевидно, они имеют ту же симметрию. 2*s*- и 2*p*-Электроны металла сильнее притягиваются к более положительному ядру и, следовательно, имеют слишком низкую энергию. МО ЛКАО будет предпочтительно содержать некоторые валентные орбитали металла (например, 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-орбитали в случае первого ряда переходных металлов).

Требование симметричности несомненно наиболее строго описывается теорией групп, и необходимо использовать ее при работе с комплексами переходных металлов. Для простых двухатомных молекул легко заметить симметричное поведение АО, используя наглядные изображения ее (рис. 2.4) в виде граничных поверхностей. Очевидно, две *s*-орбитали имеют одинаковую симметрию (рис. 6.1,*а*). Но *s*-орбитали одного атома и p_x- и p_y-орбитали другого (рассматривает-

ся связь вдоль оси z) не могут эффективно комбинироваться в МО (рис. 6.1,*в*): «положительное перекрывание» положительного лепестка p-орбитали компенсируется «отрицательным перекрыванием» отрицательного лепестка. Точный математический смысл положительного и отрицательного перекрывания станет ясным в разд. 6.1.3. Напомним смысл двузначного характера графического описания орбиталей: изображаются квадраты волновых функций, но изменение знаков относится к самим волновым функциям; см. разд. 2.2.3. С другой стороны, комбинация $s—p_z$ возможна, так же как и $d_{yz} — p_y$ или $d_{xz} — p_x$ (рис. 6.1,*б* и *г*).

6.1.2. Вариационный метод

Проблема нахождения приближенной волновой функции теперь сводится к проблеме вычисления соответствующих коэффициентов c_i в уравнении (6.2), дающих МО ЛКАО-приближение решения уравнения Шрёдингера. Этого достигают при помощи вариационного метода. Его применение базируется на постулате, что основное состояние молекулы является наиболее стабильным из всех возможных распределений электронов. Если это распределение описывается волновой функцией Ψ и его энергия будет E, то любая пробная волновая функция Ψ_i [что можно увидеть, использовав уравнение (6.1)] приводит к значению энергии $E_i > E$, пока не удастся подобрать точное значение Ψ. Очевидно, пробная функция, которая дает наименьшее значение энергии, и будет лучшим приближением. Линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) для построения МО (МО ЛКАО) являются особенно удобными пробными функциями, так как они имеют некоторые варьируемые параметры, а именно коэффициенты c_1, c_2, c_3 и т. д. Вариационный метод заключается в систематическом варьировании этих коэффициентов, пока не обнаружится комбинация, которая минимизирует E. Это является математической задачей, при которой должны быть выполнены следующие условия:

$$\left[\frac{\partial E}{\partial c_1}\right]_{c_2,\, c_3\, \ldots} = 0; \quad \left[\frac{\partial E}{\partial c_2}\right]_{c_1,\, c_3\, \ldots} = 0 \text{ и т. д.} \qquad (6.3)$$

6.1.3. Вековое уравнение и вековой определитель

Из уравнения (6.1) видно, что энергия E дается как $(\mathcal{H}\Psi/\Psi)$. Однако по математическим соображениям уравнение (6.1) должно быть преобразовано, прежде чем выполнять дифференцирование согласно уравнениям (6.3). Обе части равенства (6.1) умножают на Ψ, а затем интегрируют по всему пространству*:

* Это соответствует усреднению уравнения по всему пространству; отметим, что $\Psi\mathcal{H}\Psi \neq \mathcal{H}\Psi^2$ и все интегралы берут от $-\infty$ до $+\infty$.

$$\int \Psi \mathscr{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^2 d\tau.$$

Следовательно,

$$E = \int \Psi \mathscr{H} \Psi d\tau \Big/ \int \Psi^2 d\tau. \tag{6.4}$$

Можно не интересоваться детальной формой гамильтониана для получения подходящих волновых функций: в уравнении его по-прежнему обозначают $\mathscr{H}$.

Введем теперь в уравнение (6.4) МО ЛКАО (т.е. уравнение 6.2). Чтобы расчеты не были громоздкими, ограничимся двухатомной молекулой. Результат легко обобщить для задачи нескольких атомов. Две АО, φ_1 и φ_2, которые образуют МО, могут и не определяться на этой стадии, но считается, что они удовлетворяют двум правилам, упомянутым в разделе 6.1.1. Уравнение (6.4) тогда дает

$$E = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)\, \mathscr{H}\, (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)\, d\tau}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2\, d\tau} =$$

$$= \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \mathscr{H} \varphi_1 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2 \mathscr{H} \varphi_2 d\tau + 2c_1c_2 \int \varphi_1 \mathscr{H} \varphi_2 d\tau}{c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \varphi_1\varphi_2 d\tau}. \tag{6.5}$$

(Все операторы в квантовой механике являются «эрмитовыми», т. е.

$$\int \varphi_1 \mathscr{H} \varphi_2 d\tau = \int \varphi_2 \mathscr{H} \varphi_1 d\tau.)$$

В уравнении (6.5) появляются два вида интегралов; их обозначают следующим образом:

$$H_{rs} = \int \varphi_r \mathscr{H} \varphi_s d\tau,$$

$$S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau.$$

Это приводит к следующей форме уравнения (6.5):

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1c_2 H_{12}}{c_1^2 S_{11} + c_2^2 S_{22} + 2c_1c_2 S_{12}}. \tag{6.6}$$

Выполняя теперь частное дифференцирование согласно уравнениям (6.3), получим два уравнения для нахождения МО:

$$(H_{11} - ES_{11})\, c_1 + (H_{12} - ES_{12})\, c_2 = 0, \tag{6.7}$$

$$(H_{21} - ES_{21})\, c_1 + (H_{22} - ES_{22})\, c_2 = 0. \tag{6.8}$$

Эти два уравнения образуют вековые уравнения (для данной задачи). Они имеют общий вид:

$$ax + by = 0,$$
$$cx + dy = 0,$$

и если решить эту систему однородных линейных уравнений, то получим

$$(ad - bc)\,x = 0,$$
$$(ad - bc)\,y = 0.$$

Одним тривиальным решением является $x = y = 0$, что, очевидно, не имеет смысла, так как при подстановке решений в уравнения (6.7) и (6.8) это будет означать, что коэффициенты c_1 и c_2 равны нулю. Второе решение есть $ad - bc = 0$. Его в удобной форме можно записать в виде детерминанта

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = 0.$$

В обозначениях *вековых уравнений* получим вековой определитель*

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.9)$$

Решение определителя будет давать E (как функцию интегралов H_{rs} и S_{rs}), которую в свою очередь можно использовать затем для определения c_1 и c_2 из вековых уравнений (6.7) и (6.8) (см. след. раздел).

В более общем случае, когда в образовании МО участвуют n АО, вековой определитель имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & \ldots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & \ldots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & \ldots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \vdots & & & & \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & H_{n3} - ES_{n3} & \ldots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0. \qquad (6.10)$$

Величины $H_{rr} = \int \varphi_r \mathcal{H} \varphi_r d\tau$ называют *кулоновскими интегралами*; они приблизительно дают энергию электрона на данной орбитали φ_r. Величины $H_{rs} = \int \varphi_r \mathcal{H} \varphi_s d\tau$ называют *обменными интег-*

* Название происходит от латинского слова *saeculum* — век. Математический метод вековых уравнений и определителей стали использовать значительно раньше в астрономии, где периодичность возмущений орбит может иметь величину порядка веков.

ралами; они представляют энергию взаимодействия двух атомных орбиталей φ_r и φ_s. Все интегралы $S_{rr} = \int \varphi_r^2 d\tau$ равны единице, если рассматриваются нормализованные АО (разд. 2.1.2). Величины $S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau$ называют *интегралами перекрывания*. Это обозначение становится очевидным, если учесть, что интеграл отличается от нуля только в тех областях пространства, где ни одна из двух атомных орбиталей не имеет нулевую электронную плотность, т. е. в области их перекрывания (см. рис. 6.1, в случае s-p_y положительная и отрицательная части интеграла компенсируются). В первом приближении метода МО обычно пренебрегают перекрыванием, т. е. считают, что все $S_{rs} = 0$. Может показаться, что это довольно сильное допущение, так как вполне очевидно, что АО будут перекрываться при образовании связи. Оправданием этому служит факт, что на качественные результаты расчетов это приближение практически не влияет, и даже количественные результаты часто изменяются мало при учете перекрывания. С другой стороны, математические вычисления в «приближении нулевого перекрывания» в целом существенно упрощаются.

6.1.4. Энергии и коэффициенты МО ЛКАО

Рассмотрим вначале наиболее простой случай гомоядерной двухатомной молекулы, в которой образующие МО две АО идентичны. Вековой определитель значительно упрощается, так как $H_{11} = H_{22}$, $H_{21} = H_{12}$ и $S_{12} = S_{21} \equiv S$. При $S_{11} = S_{22} = 1$ получим

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES)^2 = 0.$$

Два корня этого уравнения следующие:

$$E_a = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}; \quad E_b = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}, \tag{6.11}$$

что в приближении нулевого перекрывания дает

$$E_a = H_{11} - H_{12} \text{ и } E_b = H_{11} + H_{12}. \tag{6.12}$$

Таким образом, комбинация двух атомных орбиталей приводит к двум МО, энергии которых выше и ниже, чем энергии исходных атомных орбиталей. Число МО всегда равно числу включенных АО.

Полезно построить диаграмму, соответствующую относительным орбитальным энергиям (рис. 6.2). Энергии комбинирующихся атомных орбиталей даны слева и справа диаграммы, а энергии МО посредине. Обменный интеграл H_{12} является отрицательной величиной, следовательно, МО с энергией $H_{11} + H_{12}$ более стабильна, чем АО. Такую МО называют *связывающей* (Ψ_b). С другой стороны,

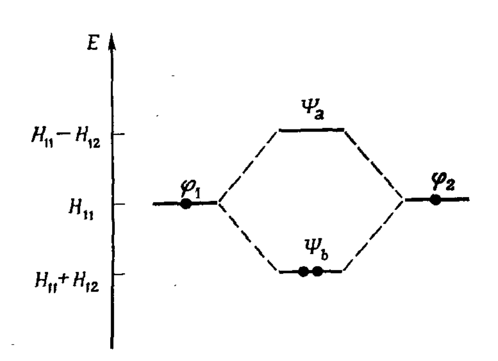


Рис. 6.2. Диаграмма энергетических уровней МО ЛКАО для двух идентичных АО.
Приближение нулевого перекрывания.

МО с энергией $H_{11} - H_{12}$, менее стабильна; ее называют *антисвязывающей* (Ψ_a). Таким образом, явление «связывания» теперь определено как факт образования МО, энергетически более стабильной, чем исходные АО. Рассмотрим случай, когда φ_1 и φ_2 содержат по одному электрону каждая (например, $1s$ в атоме Н). В соответствии с принципом Паули на Ψ_b должны находиться оба электрона. Следовательно, энергия понижается на $2H_{12}$ (минус энергия спаривания), в случае если два атома водорода образуют молекулу. С другой стороны, электроны на антисвязывающей орбитали компенсируют связывающий эффект электронов на Ψ_b. Поэтому гелий ($1s^2$), для которого на схеме (рис. 6.2) должны быть размещены четыре электрона, не образует стабильной молекулы He_2.

Еще остается проблема нахождения коэффициентов c_i в МО ЛКАО. Используем вековые уравнения (6.7) и (6.8). Но найти три неизвестных (E, c_1, c_2) из двух уравнений нельзя. Однако условие нормировки вводит дополнительное уравнение. Как и для атомных орбиталей, МО должны удовлетворять условию $\int \Psi^2 d\tau = 1$ (разд. 2.1.2).

Следовательно, начиная с Ψ_b ($E_b = H_{11} + H_{12}$) и делая те же упрощения, что и выше (φ_1 и φ_2 идентичны и нормированы, перекрывание равно нулю), из уравнений (6.7) и (6.8) получим

$$c_1 = c_2, \tag{6.13}$$

а из условий нормировки*

$$\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2\, d\tau = c_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 d\tau + c_1 c_2 \int \varphi_1\varphi_2 d\tau = 1, \tag{6.14}$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

* В более общем случае для МО ЛКАО, составленной из нескольких атомных орбиталей φ_r ($\Psi = \sum_r c_r\varphi_r$), условие нормировки в приближении нулевого перекрывания таково:

$$\int \left(\sum_r c_r\varphi_r\right)^2 d\tau = \sum_r c_r^2 = 1.$$

Комбинация равенств (6.13) и (6.14) дает

$$c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}.$$

Аналогично для Ψ_a получим

$$c_1 = 1/\sqrt{2}; \quad c_2 = -1/\sqrt{2}.$$

Это приводит к окончательным нормированным МО ЛКАО:

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2), \tag{6.15}$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2). \tag{6.16}$$

6.1.5. Симметрия молекулярных орбиталей

При выводе нормализованных МО ЛКАО [уравнения (6.15) и (6.16)] вид атомных орбиталей φ_1 и φ_2 не устанавливали. Ими могли быть две s-орбитали, две p_x-орбитали, две p_z-орбитали и т. д. Однако, очевидно, пространственное распределение электронной плотности в МО в каждом случае будет различно. На рис. 6.3 показаны граничные поверхности МО ЛКАО. В верхней части приведены две МО, образованные комбинацией двух s-орбиталей. Связывающая МО имеет повышенную электронную плотность между двумя ядрами, антисвязывающая МО имеет в этой области нулевую электронную плотность и изменение знака волновой функции (узел). В центре приведены граничные поверхности двух МО, возникающих из двух p_z-орбиталей, а внизу — из двух p_y-орбиталей.

Приведенные МО различны по симметрии относительно оси молекулы. Те МО, которые не изменяют знака при вращении вокруг этой оси, называют σ-МО, и два электрона на связывающей σ-МО образуют σ-связь. МО, которые изменяют знак при повороте на 180°, называют π-орбиталями, и два электрона на связывающей π-МО образуют π-связь. Очевидно, σ-связи образуются из s- или p_z-орбиталей, тогда как π-связи образуются из p_x- или p_y-орбиталей. Антисвязывающие орбитали обычно помечают звездочкой: σ^*, π^*. Они характеризуются узловой плоскостью (изменением знака) между атомами. При таком рассмотрении следует забыть о корпускулярной концепции электронов и иметь в виду, что понятия классической физики неприменимы при их квантовомеханическом описании.

Если связь образуется между двумя неидентичными атомами, имеющими различные эффективные ядерные заряды, то электронное облако будет более притягиваться к одному из ядер; о такой несимметричной связи говорят, что она более или менее полярна. Коэффициенты МО ЛКАО в этом случае неодинаковы. В связывающей

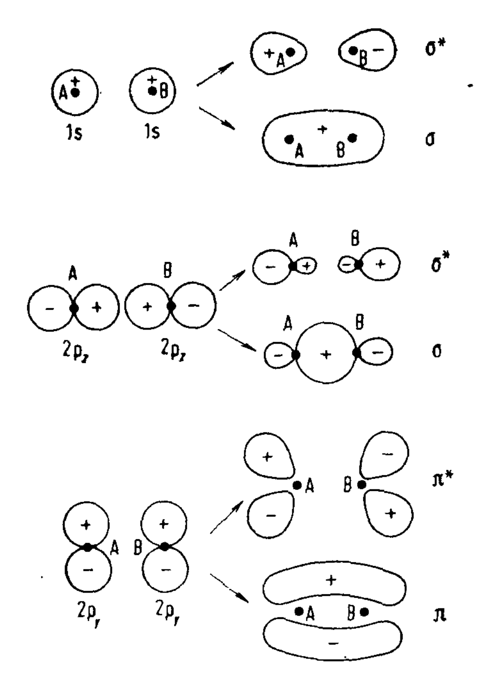


Рис. 6.3. Граничные поверхности МО ЛКАО.

орбитали $c_1 > c_2$, если φ_1 принадлежит атому, который сильнее притягивает электронное облако; в антисвязывающей орбитали $c_2 > c_1$ (это касается численных значений без учета знака). При этих условиях связывающая МО имеет больше характер φ_1, а антисвязывающая φ_2.

6.2. ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛИГАНДОВ И СУБСТРАТОВ ПРИ ПОМОЩИ МО

6.2.1. Гомоядерные двухатомные молекулы

Зная основные понятия МО, приведенные в разд. 6.1, можно теперь обсудить молекулярные орбитали и диаграммы энергетических уровней простых молекул.

Молекула водорода была рассмотрена в разд. 6.1. Ее две МО приведены на рис. 6.3 (вверху), а энергетическая диаграмма на рис. 6.2, причем φ_1 и φ_2 равны $1s$, а на Ψ_b имеется два электрона.

Молекула азота состоит из двух атомов с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$. При построении диаграммы энергетических уровней (рис. 6.4) следует учесть два правила, приведенные в разд. 6.1.1. Хотя очевидно, что $1s$- и $2s$-орбитали имеют одинаковую симметрию, они слишком различны по энергии (разные оболочки) для эффектив-

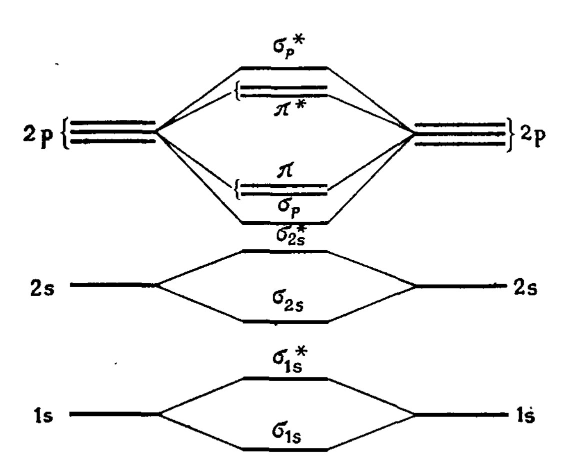


Рис. 6.4. Диаграмма энергетических уровней для гомоядерной двухатомной молекулы элемента первого малого периода (нет σ_s—σ_{p_z} -взаимодействия).

ного связывания. Следовательно, между двумя 1*s*- и двумя 2*s*-орбиталями будут образовываться отдельные МО. Из *p*-орбиталей p_z дает только σ-МО, а p_x и p_y имеют π-симметрию и дают пару вырожденных π-МО. Когда p_z-орбитали приближаются на расстояние, соответствующее связи, они перекрываются сильнее, чем p_x- или p_y-орбитали, таким образом, давая более сильную связь (ее энергия ниже). Соответственно антисвязывающая σ-МО (σ^*_p) имеет более высокую энергию, чем антисвязывающая π-МО (см. уравнение (6.12)].

Если имеющиеся электроны размещать на схеме МО (рис. 6.4), то все орбитали до вырожденного π-уровня окажутся дважды занятыми. Таким образом, связывающий эффект двух электронов на σ_{1s}-орбитали компенсируется двумя электронами на антисвязывающей σ^*_{1s}-орбитали. Это показывает, что орбитали внутренних оболочек не вносят вклада в образование связи в молекуле, поэтому на диаграммах энергетических уровней ими пренебрегают. Среди МО, возникающих из валентных АО, как оказывается, σ_{2s} и σ^*_{2s} также компенсируют друг друга. Это дает в результате одну σ-связь (σ_p) и две вырожденные π-связи.

В соответствии с этой простой схемой высший занятый уровень в молекуле азота должен быть вырожденной парой π-МО. Но экспериментальные данные, полученные из детального анализа электронного спектра N_2 [2], показали, что высшим занятым уровнем является σ-МО. Это указывает, что диаграмма энергетических уровней МО не такая простая, как на рис. 6.4. Эксперимент показывает, что электроны на орбиталях, имеющих одинаковую симметрию (σ или π) и

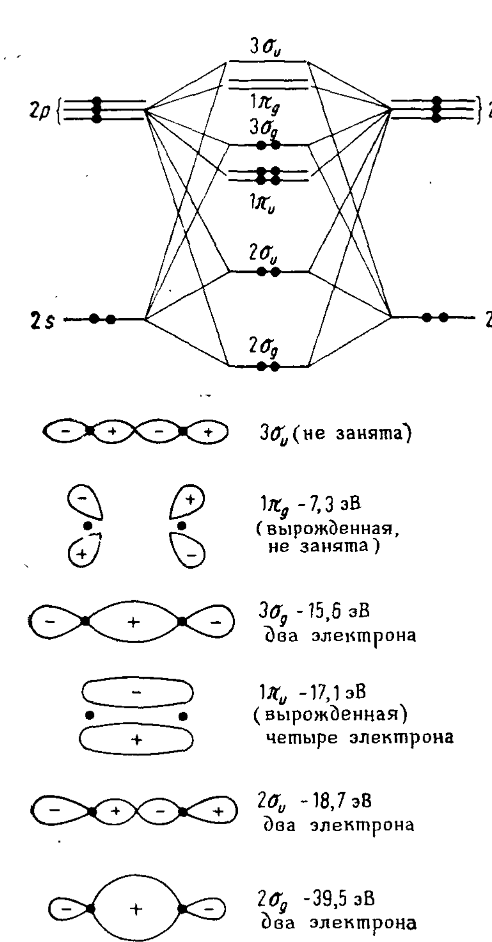


Рис. 6.5. Качественная диаграмма энергетических уровней МО молекулы азота с учетом σ_s—σ_{p_z}-взаимодействия (качественная в отношении расстояний между уровнями энергии).

Рис. 6.6. Граничные поверхности молекулярных орбиталей молекулы азота (ср. рис. 6.5).

сравнимую энергию, взаимодействуют. Грубо говоря, они отталкивают друг друга, давая орбитали, которые более энергетически разделены. Это происходит с двумя σ-МО, σ_{2s}- и σ_p-орбиталями, причем первая понижается, а вторая возрастает по энергии. Если взаимодействие сильное (как в молекуле азота), то верхняя σ-МО может подняться выше вырожденного π-уровня. Эта ситуация показана на рис. 6.5. σ-Орбитали больше не имеют чистого *s*- или *p*-характера, а являются смешанными. Поэтому в обозначении этих орбиталей на рис. 6.5 индексы *s* и *p* опущены. То же сделано и для обозначенных звездочками антисвязывающих орбиталей, так как связывающие и антисвязывающие свойства на этой схеме уже не так отчетливо разделены. Обозначения учитывают только свойства симметрии *g* и *u* (см. гл. 4 и рис. 6.6). Уровни разной симметрии

отмечены отдельно (σ_g, σ_u, π_g и т. д.). Нумерация начинается с $2\sigma_g$, а $1\sigma_g$- и $1\sigma_u$-орбитали, возникающие из атомных $1s$-орбиталей остова, в схеме опущены.

На рис. 6.6 показаны приближенные граничные поверхности молекулярных орбиталей с учетом некоторого примешивания s- и p-характера в σ-орбиталях, что отмечено и на рис. 6.5. В молекуле азота четыре нижние орбитали заполнены, причем вырожденная пара $1\pi_g$-орбиталей остается низшей по энергии парой вакантных орбиталей. Орбитальные энергии на рис. 6.6 равны отрицательным потенциалам ионизации (теорема Купмана).

Такое описание молекулы может создавать некоторые трудности для химика, «знающего», что эта молекула имеет тройную связь между двумя атомами азота и на каждом атоме по одной неподеленной паре электронов. Что такое тройная связь и где находятся неподеленные пары? Линейная комбинация двух МО ($2\sigma_u$ и $3\sigma_g$) дает общую картину, близкую к химическому представлению [3]*:

$$\Psi' = (1/\sqrt{2})(\Psi_{2\sigma_u} - \Psi_{3\sigma_g}), \quad (6.17)$$

$$\Psi'' = (1/\sqrt{2})(\Psi_{2\sigma_u} + \Psi_{3\sigma_g}). \quad (6.18)$$

Рис. 6.6 показывает, что суммирование приводит к орбитали, локализованной преимущественно слева от атома азота и направленной на 180° от связи азот — азот (левые части орбиталей складываются, правые сокращаются). Вычитание приводит к эквивалентной МО, локализованной на правом атоме. Это дает три связывающие заполненные орбитали—одну σ-МО ($2\sigma_g$) и две вырожденные π-МО ($1\pi_u$) — и две орбитали неподеленных пар (Ψ' и Ψ''):

$$\uparrow\downarrow N \equiv N \uparrow\downarrow$$

Различные способы представления МО молекулы азота, так же как манипулирование волновыми функциями $2\sigma_u$ и $3\sigma_g$ в уравнениях (6.17) и (6.18), с первого взгляда могут показаться довольно туманными. Химик без глубокой теоретической подготовки в общем стремится придавать конкретный физический смысл вычисленному набору МО или качественной картине граничных поверхностей, полученных из этих МО. При этом он забывает, что другой набор МО также может представлять в равной степени корректное решение.

---

* Следует отметить, что сами волновые функции часто обозначают соответствующими им символами симметрии, так что уравнения (6.17) и (6.18) можно записать так:

$$\Psi' = (1/\sqrt{2})(2\sigma_u - 3\sigma_g),$$

$$\Psi'' = (1/\sqrt{2})(2\sigma_u + 3\sigma_g).$$

Очень грубо можно представить ситуацию следующим образом: одно и то же «электронное облако» данной молекулы можно при помощи математических процедур формально разделить на разные области, так что различные методы расчета могут давать разные картины. Для представления некоторых молекулярных или химических свойств молекулы то или иное описание МО может оказаться более предпочтительным.

Молекулу кислорода можно представить той же качественной диаграммой уровней энергии МО, что и молекулу азота (рис. 6.5), но она имеет на два электрона больше, и их необходимо разместить на МО. Так как следующий свободный уровень ($1\pi_g$) вырожденный, то каждый электрон может находиться на одной из двух π-орбиталей (правило Хунда). Поэтому молекула кислорода является парамагнитной с двумя неспаренными электронами. Эти два электрона на антисвязывающем π_g-уровне компенсируют связывающий эффект двух из четырех электронов на $1\pi_u$-орбиталях. Следовательно, два атома кислорода удерживаются вместе одной σ- и одной π-связью.

Длины связей в молекуле кислорода и ее катионных и анионных частицах представляют убедительное доказательство антисвязывающего характера $1\pi_g$-уровня и в целом самой концепции МО:

$$O_2 : 1{,}2074\ \text{Å} \qquad O_2^- : 1{,}26\ \text{Å}$$

$$O_2^+ : 1{,}1227\ \text{Å} \qquad O_2^{2-} : 1{,}49\ \text{Å}$$

Если электрон удаляется с уровня $1\pi_g$, то связывающий эффект становится сильнее, а увеличение числа электронов на этом уровне ослабляет связь.

6.2.2. Гетероядерные двухатомные молекулы

Гетероядерные двухатомные молекулы, такие, как CO или NO, также можно описать при помощи диаграммы энергетических уровней, аналогичной рис. 6.5, за исключением того, что все АО одного из атомов (а именно с большим эффективным ядерным зарядом) лежат энергетически ниже, чем АО другого. Так, в молекуле CO p_z-уровень кислорода лежит достаточно низко, приводя к сильному связыванию с $2s$-орбиталью углерода. Вследствие этого p_z-орбиталь кислорода и $2s$-орбиталь углерода сильнее участвуют в σ-связывании, чем $2s$-орбиталь кислорода и p_z-орбиталь углерода, а неподеленная пара кислорода будет иметь более $2s$-, а углерода — p_z-характер. Это значит, что неподеленная пара электронов углерода имеет больший лепесток (больше выступает наружу), чем неподеленная пара электронов кислорода. Более того, электронное облако всех связывающих орбиталей сдвинуто в сторону атома кислорода, тогда как антисвязывающие орбитали имеют большие лепестки при угле-

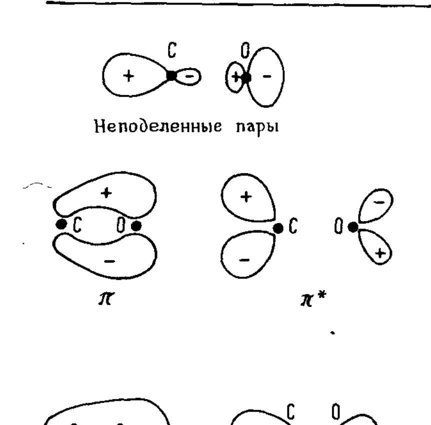


Рис. 6.7. Граничные поверхности молекулярных орбиталей молекулы CO.

На рисунке показано по одной вырожденной π- и π*-МО.

роде. Граничные поверхности МО окиси углерода приведены на рис. 6.7. Так как молекула CO изоэлектронна молекуле азота, то ее атомы удерживаются вместе одной σ- и двумя вырожденными π-связями. Особая форма МО важна для проявления свойств CO как лиганда (см. разд. 6.3.1).

6.2.3. Алкены и сопряженные диены (теория МО Хюккеля)

Алкены являются наиболее важными субстратами в гомогенном катализе, поэтому необходимо кратко рассмотреть связанные с этим особенности их электронной структуры. Ограничимся лишь π-электронной системой, так как электроны σ-связей имеют слишком низкую энергию, чтобы играть роль во взаимодействии алкенов с переходным металлом или иметь значение в соответствующих химических реакциях алкенов*. Наиболее простым, но тем не менее высокоэффективным и поучительным способом описания π-электронных систем является метод Хюккеля [4]. Теория МО Хюккеля основана на квантовомеханических началах, кратко обсужденных в разд. 6.1, но в ней имеются дополнительные приближения, помимо введения МО ЛКАО и нулевого перекрывания. Считается, что кулоновские интегралы H_{rr}, включенные в рассмотрение сопряженной π-электронной системы, все имеют одно и то же значение α. Это предположение не является необоснованным, так как $H_{rr} = \int \varphi_r \mathcal{H} \varphi_r d\tau$

---

* В действительности рассматривать π-электроны независимо является довольно грубым приближением, так как они находятся под электростатическим влиянием общего электронного облака; более детальные расчеты учитывают этот эффект [23].

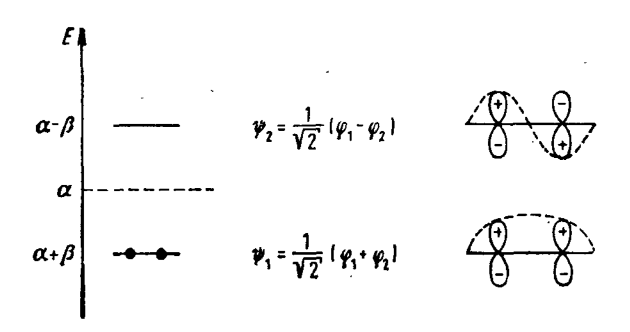


Рис. 6.8. Уровни энергии, волновые функции и графическое представление по Хюккелю МО этилена.

есть приблизительно энергия электрона на атомной орбитали φ_r, а в сопряженной π-системе все атомные орбитали являются 2*p*-орбиталями углерода. Кроме того, предполагается, что все обменные интегралы H_{rs} имеют одно значение β, если они относятся к соседним атомам углерода. Для несоседних атомов углерода значение этого интеграла принимается равным нулю. Эти приближения приводят к значительному упрощению вековых определителей и, следовательно, вычислительной работы.

Не вдаваясь в детали расчетов по Хюккелю, которые описаны во многих книгах [5], рассмотрим наиболее важные черты молекул субстратов, таких, как этилен, пропилен, бутадиен и аллильная группа.

На рис. 6.8 приведены данные для молекулы этилена. В теории МО Хюккеля уровни энергии молекулярных орбиталей даны в величинах α и β, которые обе являются отрицательными. Таким образом, уровень $\alpha + \beta$ является более отрицательным (более стабильным), чем энергия электрона на единственной 2*p*-орбитали углерода (α), и два π-электрона молекулы этилена локализованы на связывающей π-МО с этой энергией.

Коэффициенты двух МО, составленных из двух одинаковых 2*p*-орбиталей углерода, имеют те же значения, что и вычисленные в разд. 6.1.4 для гомоядерных двухатомных молекул [уравнения (6.15) и (6.16)].

Граничные поверхности двух МО даны на рис. 6.3 (внизу). Вследствие их π-симметрии (по отношению к оси связи С—С) две МО этилена Ψ_1 и Ψ_2 часто относят к π- и π*-МО этой молекулы. Иногда удобно представлять МО по Хюккелю, изображая отдельно атомные 2*p*-орбитали, причем каждая орбиталь имеет высоту и знак, соответствующие ее коэффициенту в МО ЛКАО (рис. 6.8 справа; см. также рис. 6.9 и 6.10). Это представление показывает, что Ψ_1 не меняет знак в области между двумя атомами углерода (связывающая МО), тогда как Ψ_2 изменяет знак (антисвязывающая МО). На рис. 6.9 та же картина дана для аллильной группы. Помимо связывающей

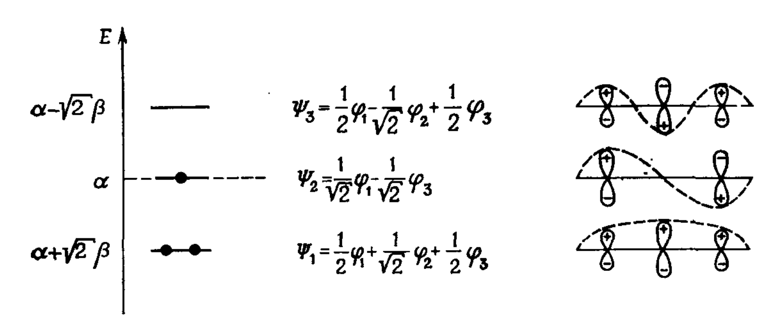


Рис. 6.9. Уровни энергии, волновые функции **и** графическое **представление** по Хюккелю МО аллильного радикала.

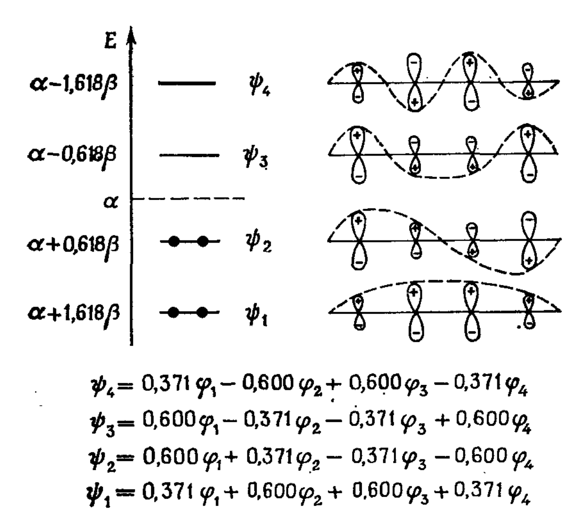


Рис. 6.10. Уровни энергии, волновые функции и графическое представление по Хюккелю МО бутадиена.

МО (Ψ_1) и антисвязывающей МО (Ψ_3), имеется также одна МО (Ψ_2), которая имеет ту же энергию, что и у исходных $2p$-орбиталей углерода. Электроны на такой орбитали не вносят вклад в стабилизацию системы, поэтому такую МО называют несвязывающей. Аллильный радикал имеет один электрон на несвязывающей орбитали, аллильный анион—два, а аллильный катион — ни одного.

Надо напомнить, что аллильная группа нелинейная, в противоположность показанной для простоты на рис. 6.9, а имеет угол С-С-С 120°. Отметим, что несвязывающая МО имеет узловую плоскость (изменяет знак) в центре среднего атома углерода. Несомненно, Ψ_3

является антисвязывающей между C^1 и C^2, так же как и между C^2 и C^3.

На рис. 6.10 приведены энергетические уровни молекулы бутадиена. В основном состоянии молекула имеет два электрона на каждой МО Ψ_1 и Ψ_2. Ψ_1 — связывающая орбиталь между всеми четырьмя атомами углерода; Ψ_2 — связывающая между C^1 и C^2, антисвязывающая между C^2 и C^3 и связывающая между C^3 и C^4. Но связывающие свойства Ψ_1 между C^2 и C^3 выражены в большей степени, чем антисвязывающие свойства Ψ_2. Следовательно, имеется общее π-связывание между C^2 и C^3. Подобные качественные наблюдения были сформулированы количественно Коулсоном [6], выразившим p_{rs}-порядок π-связи между смежными атомами углерода как

$$p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js},$$

где n_j — число электронов на j-й МО, а c_j — коэффициенты АО в МО ЛКАО. Для молекулы бутадиена порядки π-связей равны (рис. 6.10):

$$p_{12} = p_{34} = 2\times 0{,}371\times 0{,}600 + 2\times 0{,}600\times 0{,}371 = 0{,}894,$$
$$p_{23} = 2\times 0{,}600\times 0{,}600 + 2\times 0{,}371\times(-0{,}371) = 0{,}447.$$

Вследствие частично двойного характера связи между C^2 и C^3 бутадиен и родственные ему молекулы в растворе присутствуют в двух конформациях, называемых *s-транс* и *s-цис* (*транс*- и *цис*- относительно центральной одинарной связи):

H_2C / H — C⋯C — H / CH_2 ⇌ H_2C / H — C⋯C — CH_2 / H

s-транс *s-цис*

В бутадиене *транс*-конформация энергетически предпочтительнее, причем разница в энергиях между двумя конформациями равна 9,6 кДж·моль$^{-1}$ [7]; для изопрена предпочтительна *цис*-конформация.

Важная особенность молекулы пропилена вызвана наличием метильной группы, которая не принадлежит π-системе, но тем не менее оказывает на нее влияние. Подобно гетероядерным двухатомным молекулам, описанным в разд. 6.2.2, электронное облако π-МО распределено несимметрично относительно атомов углерода, расположенных по разные стороны от двойной связи. Метильная группа обнаруживает эффект «отталкивания» в β-положение электронного облака от атома углерода, к которому она присоединена. Было вы-

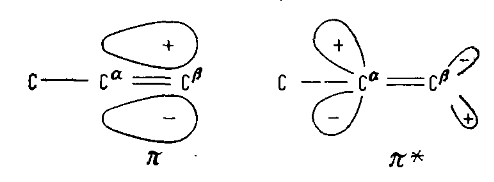


Рис. 6.11. Граничные поверхности для связывающей и антисвязывающей π - МО пропилена.

числено [8], что плотность π-электронного распределения* в молекуле пропилена следующая:

$$\overset{}{CH_3}—\overset{0,972}{C^{\alpha}H}=\overset{1,043}{C^{\beta}H_2}$$

(В этилене и бутадиене соответствующие значения равны единице [5].) Приближенные граничные поверхности приведены на рис. 6.11; аналогичная картина может быть показана и для π-связей высших алкенов с концевыми двойными связями.

6.3. ОПИСАНИЕ МО КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

6.3.1. Координационная связь

В «классической» химической связи каждый из двух атомов, участвующих в ее образовании, вносит в ее создание один электрон. Координационная связь, имеющая важное значение в комплексах переходных металлов, характеризуется тем, что оба электрона поставляются одним из партнеров. Связывающая и антисвязывающая МО образуются из заполненной орбитали одного и вакантной орбитали другого партнера. Связывающая МО принимает два электрона, а антисвязывающая остается пустой. Молекула образуется, так как эта ситуация является более энергетически выгодной, чем когда два электрона находятся на изолированной орбитали донора (связывающая МО всегда энергетически ниже, чем любая из ее составляющих орбиталей). Центральный атом переходного металла может так же, как лиганды, действовать в качестве донора. Поэтому в качестве валентных орбиталей необходимо рассматривать не только верхние занятые орбитали металла и лигандов, но также низлежащие свободные орбитали. Для атома переходного металла, в общем, должны приниматься в расчет $(n-1)d$-, ns- и np-орбитали.

Рассмотрим октаэдрический комплекс, например $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Лиганд — молекула NH_3 — имеет три стабильные N — H моле-

* π-Электронная плотность q_r атома r есть сумма электронных плотностей, вносимых каждым электроном в каждую МО; следовательно,

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 .$$

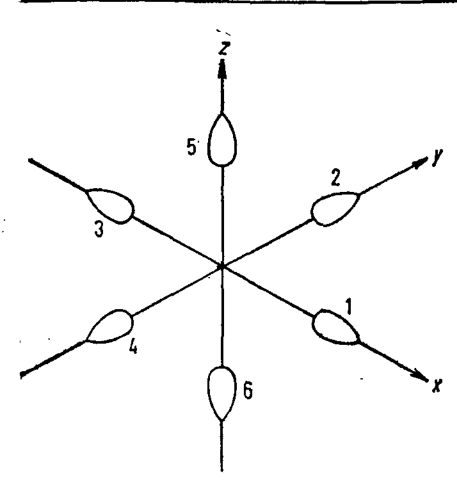


Рис. 6.12. Набор шести σ-орбиталей лигандов в октаэдрическом комплексе.

кулярные σ-орбитали (МО), которые имеют слишком низкую энергию, чтобы принимать участие в связи с металлом; эффективной орбиталью лиганда является неподеленная пара при азоте. На рис. 6.12 показаны шесть неподеленных пар электронов лигандов, расположенных октаэдрически в системе координат, в начале которой следует представить ядро атома металла (ср. рис. 4.1). На этом же рисунке показана система обозначений шести орбиталей лигандов. Следует обратить внимание на одну из них, скажем, *1*, расположенную на оси *x* (рис. 6.13,*а*). Из *d*-орбиталей металла только $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь имеет электронную плотность в этом направлении (см. рис. 2.4). Орбиталь лиганда, так же как и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, имеет симметрию σ по отношению к оси металл — лиганд (отсутствует изменение знака при вращении). Следовательно, если *d*-орбиталь свободна, то может быть образована σ-связь (орбиталь неподеленной пары поставляет два электрона).

Заменим теперь лиганд NH_3 в положении *1* на молекулу CO. В данном случае имеются две неподеленные пары в молекуле лиганда, но рис. 6.7 показывает, что образование связи предпочтительнее с неподеленной парой атома углерода. Кроме того, имеются свободные низлежащие орбитали лиганда, а именно вырожденная пара π^*-орбиталей. Одна из них имеет свойства симметрии, подходящие для того, чтобы с d_{xy}-орбиталью (рис. 6.13,*б*) металла образовать π-МО (изменение знака при повороте на 180° вокруг оси связи). Более вытянутые лепестки на атоме углерода лиганда особенно подходят для этой цели. Другая антисвязывающая π^*-орбиталь молекулы CO таким же образом объединяется с d_{xz}. Следовательно, лиганд CO в положении *1* в принципе может образовать координационную σ-связь и одну или две координационные π-связи с переходным металлом, при условии что $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь пустая, а d_{xy}- и (или) d_{xz}-

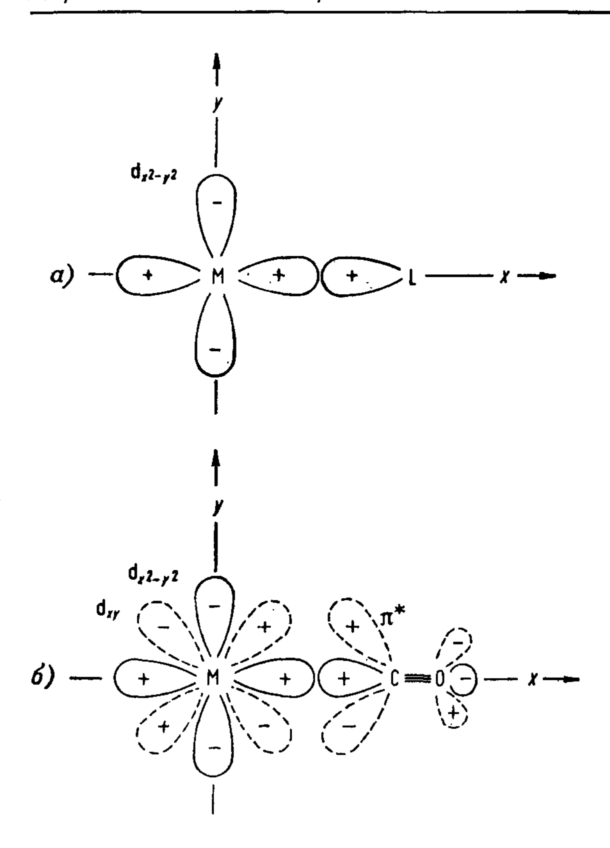


Рис. 6.13. Связь металл — лиганд.

а — σ-связь между $d_{x^2-y^2}$-орбиталью **металла и орбиталью неподеленной пары лиганда;** *б* — σ-связь и обратное донорное взаимодействие между *d*-**орбиталями металла и молекулой CO.**

орбитали заняты. В σ-связи электронная плотность переходит с лиганда на металл, а в π-связи — наоборот (*обратное донорное взаимодействие*). Необходимо отметить, что в случае CO π-взаимодействие значительно важнее, чем σ-взаимодействие; считают, что молекула CO как лиганд является типичным π-акцептором.

Если рассмотреть другие позиции (*2—6* на рис. 6.12) в октаэдрическом комплексе (как это было сделано для положения *1*), то увидим, что орбитали металла $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} могут образовать σ-МО с подходящими лигандами, тогда как d_{xy}, d_{xz}- и d_{yz}-орбитали пригодны только для образования π-связей. Можно вспомнить (хотя и непросто увидеть), что в тетраэдрических комплексах все наоборот: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} являются σ-орбиталями, а $d_{x^2-y^2}$- и d_{z^2}-орбитали участвуют в образовании π-связей с лигандами [9, 20—22].

6.3.2. Симметричные орбитали лигандов

Обсуждение локализованных связей металл — лиганд, что было проделано в предыдущем разделе, хотя и полезно в первом приближении, но не вполне корректно, так как комплекс надо рассматривать как единое целое. Упрощенность такой точки зрения становится очевидной, если учесть, что каждая орбиталь может образовать один и тот же тип связи более чем с одной орбиталью лиганда; так, $d_{x^2-y^2}$-орбиталь может давать четыре σ-связи с орбиталями лигандов *1*, *2*, *3* и *4*, и это будет приводить к четырем связывающим и четырем антисвязывающим МО, исходя лишь из пяти исходных орбиталей (это, очевидно, невозможно).

Решение задачи возможно при теоретико-групповом подходе. Одно из наиболее важных положений теории групп утверждает: если комплекс переходного металла (или в общем случае молекула) принадлежит некоторой группе симметрии, то каждая молекулярно-волновая функция должна иметь свойства симметрии одного из любых неприводимых представлений группы, и исходные орбитали металла и лигандов должны иметь ту же симметрию.

Таблица характеров группы O_h (табл. 4.6) сразу указывает симметричные обозначения девяти валентных орбиталей металла (см. гл. 4):

$$s: a_{1g} \qquad d_{z^2},\ d_{x^2-y^2}: \quad e_g$$

$$p_x,\ p_y,\ p_z: t_{1u} \qquad d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz}: \quad t_{2g}$$

Ни одна из изолированных орбиталей лигандов не преобразуется порознь (рис. 6.12) как какое-либо одно неприводимое представление группы. Но орбитали могут комбинироваться в линейные комбинации, так называемые *симметричные орбитали*, которые обладают требуемыми свойствами симметрии. Процедура при этом следующая: используют все орбитали лигандов в качестве базиса для представления группы, уменьшают его до составляющих неприводимых представлений и строят линейные комбинации орбиталей лигандов, преобразующихся как неприводимые представления. Чтобы найти неприводимое представление, необходимо применить все операции симметрии группы O_h к шести σ-орбиталям шести лигандов для определения матриц преобразования. Возьмем произвольно одну из операций симметрии, принадлежащую классу $6C_4$, например поворот на 90° вокруг оси z. Этот поворот переводит орбиталь лиганда *1* в положение *2*(*1* → *2*), *2* → *3*, *3* → *4*, *4* → *1*; орбитали лигандов *5* и *6* остаются в прежних положениях. Тогда матрица преобразования (см. разд. 4.3).

$$C_4: \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \chi(C_4) = 2$$

Ее характер $1 + 1 = 2$. Пять других операций симметрии класса $6C_4$ дают, естественно, тот же результат для характера (см. разд. 4.3). В величину характера вносят вклад лишь ряды матрицы, имеющие ненулевые значения на главной диагонали. Эти ряды представляют орбитали лигандов, которые в ходе рассматриваемой операции остаются неизмененными. Это позволяет упростить процедуру определения характера каждой операции симметрии в неприводимом представлении: надо просто сложить те σ-орбитали лигандов, которые остаются инвариантными, например

$$\begin{array}{ccc} E & i & \sigma_h \\ \sigma_1 \to \sigma_1 & \sigma_1 \to \sigma_3 & \sigma_1 \to \sigma_1 \\ \sigma_2 \to \sigma_2 & \sigma_2 \to \sigma_4 & \sigma_2 \to \sigma_2 \\ \sigma_3 \to \sigma_3 & \sigma_3 \to \sigma_1 & \sigma_3 \to \sigma_3 \\ \sigma_4 \to \sigma_4 & \sigma_4 \to \sigma_2 & \sigma_4 \to \sigma_4 \\ \sigma_5 \to \sigma_5 & \sigma_5 \to \sigma_6 & \sigma_5 \to \sigma_6 \\ \sigma_6 \to \sigma_6 & \sigma_6 \to \sigma_5 & \sigma_6 \to \sigma_5 \\ \chi(E) = 6 & \chi(i) = 0 & \chi(\sigma_h) = 4 \end{array} \quad \text{и т. д.}$$

Нетрудно заметить, что шесть σ-орбиталей лигандов образуют базис представления Γ (6σ), данный ниже. Это представление не является неприводимым (табл. 4.6), и, следовательно, оно должно быть приведено с использованием уравнения (4.3).

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ(6σ)	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$\Gamma(6\sigma) = a_{1g} + e_g + t_{1u}$

Этот результат свидетельствует о том, что при октаэдрической симметрии шесть орбиталей лигандов могут объединяться для образования шести симметричных орбиталей: одной a_{1g}, двух вырожденных e_g и трех вырожденных t_{1u}. Эти орбитали могут образовать МО с валентными орбиталями металла соответствующей симметрии.

Чтобы найти линейные комбинации орбиталей лигандов a_{1g}-, e_g- и t_{1u}-симметрии, можно обратиться к простому, прямому в обычном смысле, методу, рассматривая форму орбиталей металла, с которыми должны объединяться отдельные симметричные орбитали. (Более подробная процедура описана в работах [20, 22].) Начнем с одной из t_{1u}-орбиталей металла, например p_z. Симметричные орбитали лигандов, объединяющиеся с p_z, должны иметь положительный коэффициент при $+z$ и равный, но отрицательный коэффициент при $-z$. Следовательно, соответствующая линейная комбинация есть $c_5\sigma_5 - c_6\sigma_6$. По соображениям симметрии c_5 и c_6 равны. Используем условие нормировки [ср. с уравнением (6.14)]

$$\sum_r c_r^2 = 2c^2 = 1. \qquad (6.19)$$

Это дает следующую симметричную орбиталь лиганда t_{1u}-симметрии, которая объединяется с p_z-орбиталью металла:

$$\Psi_L(t_{1u}, p_z) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(\sigma_5 - \sigma_6).$$

Та же процедура, примененная ко всем соответствующим симметричным фрагментам, приводит к симметричным орбиталям, приведенным в табл. 6.1. Вместе с орбиталями металла соответствующей симметрии они образуют шесть МО, связывающих шесть лигандов с металлом. Очевидно, t_{2g}-орбитали металла не находят симметричной пары; они являются несвязывающими в октаэдрическом комплексе с только σ-связывающими лигандами. (Из рис. 6.13,*б* уже было видно, что орбитали металла t_{2g}-симметрии взаимодействуют только тогда, если лиганды имеют подходящие орбитали для образования π-связей).

Таблица 6.1

Симметричные орбитали, образованные из шести σ-орбиталей лигандов в октаэдрическом комплексе

Симметрия частиц	Орбиталь металла	Симметричная орбиталь лиганда
a_{1g}	s	$(1/\sqrt{6})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
t_{1u}	p_x	$(1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_3)$
	p_y	$(1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4)$
	p_z	$(1/\sqrt{2})(\sigma_5 - \sigma_6)$
e_g	$d_{x^2-y^2}$	$(1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
	d_{z^2}	$(1/\sqrt{12})(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$[a]

[a] Аналитическая функция d_{z^2} пропорциональна $2z^2 - x^2 - y^2$ [уравнение (2.22)].

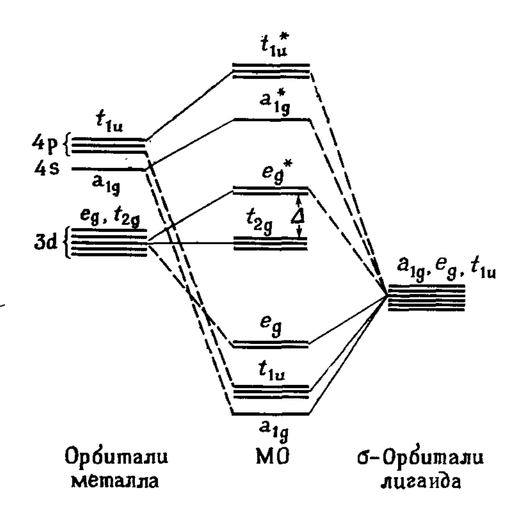


Рис. 6.14. Диаграмма энергетических уровней МО октаэдрического комплекса ML_6, в котором лиганды L не взаимодействуют с металлом M по π-типу (например, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Co(NH_3)_6]^{3+}$).

6.3.3. Диаграммы энергетических уровней МО для комплексов переходных металлов

Определение энергий МО для комплексов возможно только при квантовомеханических расчетах, и даже тогда приходится опираться на очень грубые оценки энергий взаимодействия (интегралы H_{rs}, см. разд. 6.1.4). Однако для качественной картины уровней энергии МО достаточно оценить относительный порядок энергий орбиталей металла и лигандов. Такая картина приведена на рис. 6.14. Порядок увеличения энергии валентных орбиталей металла в комплексах переходных металлов таков: $nd < (n+1)s < (n+1)p$. Лигандные валентные σ-орбитали в общем более стабильны, чем любая валентная орбиталь металла. При этих условиях орбитали лигандов вносят больший вклад в σ-связывающие МО (a_{1g}, t_{1u} и e_g), чем орбитали металла, тогда как соответствующие антисвязывающие МО (e^*_g, t^*_{1u} и a^*_{1g}) имеют больший вклад орбиталей металла. Несвязывающие t_{2g}-орбитали металла не изменяют свою энергию в процессе образования комплекса. Порядок σ-МО ($a_{1g} < t_{1u} < e_g$) можно объяснить в первом приближении, принимая во внимание, что эти МО являются главным образом орбиталями лигандов. В наборе симметричных орбиталей, составленных из одинаковых орбиталей лигандов, энергия возрастает с увеличением числа узловых плоскостей (и следовательно, с числом изменений знака) в симметричной орбитали*. Но, как следует из предыдущего, имеется также некоторый вклад металла в σ-МО. Вследствие этого в некоторых случаях

* Ср. с простой теорией МО Хюккеля для органических π-систем [5х], например, с рис. 6.10. Число узловых плоскостей в симметричных орбиталях лигандов можно легко установить по табл. 6.1.

энергетический уровень t_{1u}-МО бывает и немного ниже, а не выше уровня a_{1g}-МО.

Важной особенностью энергетической диаграммы рис. 6.14 является наличие наборов e_g^*- и t_{2g}-уровней (причем первый выше по энергии) главным образом d-орбиталей металла. Качественно этот результат подобен результату и в ТПЛ (разд. 5.1). Но теория МО объясняет этот факт как результат образования связи между металлом и его окружением (в данном случае с шестью октаэдрически координированными σ-связывающими лигандами).

По мере заполнения МО имеющимися электронами на уровнях t_{2g} и e_g^* будет столько электронов, сколько было d-электронов в исходном ионе металла. В примере с $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ имеются $2\times 6 = 12$ спаренных электронов от лигандов и шесть d-электронов от Co^{3+}, следовательно, все уровни вплоть до t_{2g} и включая его, заполнены. Конечно, выводы, касающиеся спектров и магнитных свойств (высоко- и низкоспиновые комплексы), такие же, как предсказанные ТПЛ. Но разность энергии Δ (рис. 5.3 и 6.14) уже определяется не интенсивностью электростатического взаимодействия, а стабильностью связей металл — лиганд: чем более стабильны связывающие a_{1g}-, t_{1u} -и e_g-МО, тем выше энергия антисвязывающих $\overset{*}{e}_g$-, $\overset{*}{a}_{1g}$- и t_{1u}^*-МО и, следовательно, тем больше Δ.

Картина МО становится более сложной, если учитывать π-связи между металлом и лигандами, как, например, в случае с $Cr(CO)_6$ (рис. 6.13,*б*). Однако процедура, которой следуют при определении π-МО, почти та же, что использовалась в предыдущем разделе для σ-МО. Здесь надо отметить только одну важную особенность π-связи. Из рис. 6.13 можно заключить, что три t_{2g}-орбитали металла (d_{xy}, d_{xz} и d_{zy}) могут участвовать в π-связывании. Вследствие этого имеется связывающий (t_{2g}) и антисвязывающий (t_{2g}^*) уровни, что показано на рис. 6.15,*а*.

Понижение t_{2g}-уровня за счет π-связи увеличивает разницу в энергии Δ между t_{2g}- и e_g^*-уровнями. Следовательно, лиганд, который, помимо σ-связи, также может образовать π-связь (используя заполненные орбитали металла и вакантные π-орбитали лиганда), является «более сильным лигандом», чем если бы он не мог образовывать π-связь.

Другая ситуация возникает, если лиганд имеет занятые орбитали, имеющие π-симметрию относительно оси связи металл—лиганд, как, например, в случае неподеленных пар электронов в атоме хлора (атомные $3p$-орбитали). Так как энергия таких орбиталей в общем значительно ниже энергии, например, антисвязывающих π*-орбиталей CO, то t_{2g}- и t_{2g}^*-МО находятся ниже, чем показано на рис. 6.15,*а*, причем t_{2g}^*-уровень становится даже ниже e_g^*-уровня (рис. 6.15,*б*). На схеме тогда можно разместить больше электронов, и

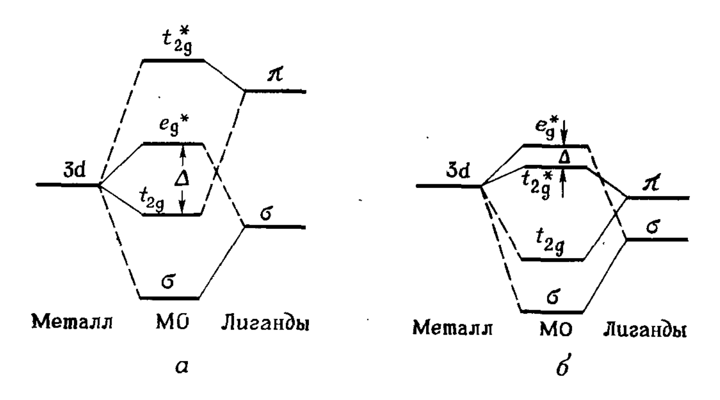


Рис. 6.15. Диаграмма энергетических уровней МО для октаэдрического комплекса ML_6 с учетом образования π-связей:

а — эффект незаполненных антисвязывающих π^*-орбиталей лигандов (например, CO в $[Cr(CO)_6]$); *б* — эффект занятых π-орбиталей лиганда (например, Cl в $[IrCl_6]^{2-}$).

уровни t_{2g}^* и e_g^* будут заполнены, имея столько электронов, сколько на исходных *d*-уровнях металла. И разность энергии теперь между t_{2g}^* и e_g^* может быть (в случае галогенидов в качестве лигандов это так и есть) очень небольшой; таким образом, галогениды являются «слабыми лигандами».

В данной главе были рассмотрены высокосимметричные октаэдрические комплексы ML_6. Для качественного обсуждения связи схематические диаграммы на рис. 6.14 и 6.15 можно использовать, даже если шесть лигандов неодинаковы. Для комплексов других симметрий (наиболее важными являются тетраэдрические и плоскоквадратные) также имеются соответствующие диаграммы, построенные аналогично приведенным в данной главе, и читателя можно отослать к оригинальной литературе [9, 20—22].

6.4. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

6.4.1. Спектрохимический ряд в свете теории МО

В разд. 5.2.6 было отмечено, что спектрохимический ряд, включающий эмпирически измеренные величины энергетического расщепления Δ, обнаруживает некоторые противоречия, если принять точку зрения чисто электростатического взаимодействия между металлом и лигандами. Так, трудно понять, почему нейтральные лиганды, такие, как CO, NH_3, H_2O, создают более сильные электростатические поля, чем ионы Cl^- или I^-. Однако если учесть образование ковалентной связи, то многое в спектрохимическом ряду можно объ-

яснить в рамках влияния σ- и π-связывания. В последнем разделе было отмечено, что хорошие π-акцепторные лиганды, такие, как CO (или CN^-), вызывают большие расщепления за счет понижения t_{2g}-уровня. Такие лиганды, как амины, NH_3 или H_2O, не способные образовывать π-связей, имеют промежуточные значения Δ. В этих случаях, чем лучше σ-донорная способность лиганда, тем выше поднимается его e_g^*-уровень, увеличивая таким образом Δ (амины > NH_3 > H_2O). Наконец, π-донорные лиганды (Cl^-, I^-) вызывают исключительно небольшое «расщепление полем лигандов» за счет механизма, описанного в конце разд. 6.3.3. В целом экспериментальный спектрохимический ряд, как оказывается, находится в разумном соответствии с МО-интерпретацией ковалентной связи в комплексах переходных металлов.

6.4.2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Одно из наиболее прямых доказательств того, что электроны в комплексах переходных металлов находятся на молекулярных орбиталях, дается электронным парамагнитным резонансом. Спектры ЭПР некоторых комплексов, содержащих ионы переходных металлов с неспаренными электронами, обнаруживают сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием неспаренных электронов с магнитными ядрами лигандов, ясно указывая на то, что неспаренные электроны делокализованы в некоторой степени по лигандам. Основные идеи, лежащие в основе метода ЭПР, относительно просты, но полная разработка теории, особенно для комплексов переходных металлов, является сложной математической задачей. Все магнитные взаимодействия электрона (электронов) с ядрами и химическим окружением принимаются во внимание в спин-гамильтониане [24—26]. Цель данного раздела заключается главным образом в том, чтобы кратко показать, какой тип информации можно ожидать из спектров ЭПР.

Рассмотрим парамагнитный комплекс с одним неспаренным электроном. Благодаря своему спину электрон имеет собственный магнитный момент [ср. уравнение (2.27)], так что его можно рассматривать как крошечную магнитную стрелку. В отсутствие магнитного поля неспаренные электроны ориентированы беспорядочно, но присутствие внешнего магнитного поля заставляет их ориентироваться параллельно или антипараллельно полю. Между этими двумя состояниями* имеется разница в энергии, которая пропорциональна силе приложенного магнитного поля H_0:

$$\Delta E = g\beta H_0. \qquad (6.20)$$

* Для более чем одного неспаренного электрона число энергетических уровней больше вследствие того, что общий момент количества движения имеет дискретные ориентации по отношению к магнитному полю (разд. 3.4).

Константа пропорциональности g называется *фактором спектроскопического расщепления*, или просто *g-фактором*; β — магнетон Бора. Переходы между двумя уровнями можно индуцировать, если использовать электромагнитное излучение соответствующей частоты ($\Delta E = h\nu$), направленное на парамагнитный образец в магнитном поле. Следовательно, по существу метод ЭПР есть метод абсорбционной спектроскопии. Для доступных в лаборатории магнитных полей соответствующее излучение лежит в микроволновом диапазоне (9000—34 000 МГц). В принципе магнитное поле можно поддерживать постоянным, постепенно меняя частоту, пока не наступит резонансное поглощение. Однако по техническим причинам используют обратную процедуру: магнитное поле изменяется до соответствующего значения при постоянной микроволновой частоте.

Основным результатом эксперимента в ЭПР является определение g-фактора в соответствии с уравнением (6.20) и заменой ΔE на $h\nu$:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_0}. \qquad (6.21)$$

Для одного неспаренного электрона в S-состоянии g-фактор равен 2 (точнее, 2,0023, если учесть релятивистскую поправку). Для свободного иона с квантовыми числами S, L, J g-фактор дается уравнением (5.10), а для иона переходного металла в поле лигандов он имеет значительно более сложное выражение. Несимметричное поле лигандов придает величине g направленные свойства. С точки зрения ЭПР все поля лигандов являются несимметричными; спин-орбитальное взаимодействие и эффект Яна—Теллера снимают вырождение всех уровней, которые были бы вырожденными, если бы при расчете исходили только из приблизительной макросимметрии комплекса. Величины g в различных направлениях можно определить из спектров ЭПР монокристаллов, а в благоприятных случаях — также из замороженных растворов в стеклующихся растворителях (см., например, рис. 11.7 и 11.8). Направленные свойства g-фактора зависят определенным образом от константы расщепления полем лигандов Δ и от константы спин-орбитального взаимодействия λ. Таким образом, в принципе данные ЭПР могут быть использованы для определения λ (если Δ известно из оптических спектров) [24—26] или для проверки предполагаемой конфигурации основного состояния [10]. В частности, иногда можно установить, на какой из d-орбиталей локализован неспаренный электрон [10, 11]. Доказательство ковалентной связи в комплексах переходных металлов, упомянутое в начале этого раздела, следует из вторичных эффектов в ЭПР: магнитный момент неспаренного электрона (электронов) взаимодействует с магнитными моментами соседних ядер, приводя к расщеплению одиночной линии сигнала ЭПР. В случае n эквивалентных атомов лиганда с ядерным спином I наблюдается характерная картина ($2nI+$

+ 1)-линий. Из теории ЭПР следует, что такое магнитное взаимодействие возможно только при условии, что неспаренный электрон центрального иона металла имеет определенную вероятность находиться у ядра атома лиганда. В переводе на язык теории МО это значит, что неспаренный электрон описывается волновой функцией, которая является линейной комбинацией d-орбитали металла, на которой первоначально находился электрон, и s-орбиталей* соответствующих лигандов с магнитными ядрами.

$$\Psi = c_1\varphi_{d,\ \mathrm{metal}} + c_2\varphi_{s,\ \mathrm{ligand}} + \sum_i c_i\varphi_i.$$

Последний член соответствует атомным орбиталям, которые могут быть включены в МО.

Помимо доказательства ковалентности, спектры ЭПР, конечно, могут давать информацию о структуре комплексов переходных металлов относительно числа и идентичности некоторых атомов лигандов. Однако, к сожалению, только парамагнитные центральные ионы, а из них только ионы с нечетным числом неспаренных электронов являются подходящими для измерений ЭПР [25], и только ограниченное число возможных атомов лигандов имеют магнитные ядра.

6.4.3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и спектроскопия Мёссбауэра

Эти два метода объединены, так как оба они связаны с техникой ядерного магнитного резонанса и в обоих атомные ядра используются как источник информации, касающейся электронного облака.

Основы эффектов ЯМР и ЭПР аналогичны. Магнитный момент магнитного ядра (например, H с ядерным спином $I = ^1/_2$; $P : I = ^1/_2$; $N : I = 1$) имеет дискретные ориентации во внешнем магнитном поле. Различные ориентации имеют разную энергию; ΔE — разница в энергии пропорциональна силе магнитного поля H_0. Переходы можно индуцировать электромагнитным излучением. Так как в ЯМР энергии на 2—3 порядка меньше, чем в ЭПР, то в этом методе используют радиоволны (10—300 МГц). Частоту поддерживают постоянной, а магнитное поле изменяется, пока не наступает поглощение (или наоборот).

Интересующую информацию можно получить из вторичных эффектов. Магнитное поле в точке магнитного ядра не равно точно H_0, так как окружающие электроны экранируют ядро. Следовательно, различное химическое окружение требует немного различающихся внешних магнитных полей для достижения резонансного поглощения. Это явление называют *химическим сдвигом*. Изменения в химическом сдвиге лигандов в комплексах по сравнению со

* Электронную плотность в ядре имеют только s-орбитали (разд. 2.2.3).

свободными лигандами указывают на делокализацию электронов и, следовательно, образование ковалентной связи.

В соединениях с неспаренными электронами наблюдается дополнительный эффект. Магнитное поле, возникающее от спинового момента неспаренных электронов, складывается с внешним магнитным полем, причем вклад первого пропорционален плотности неспаренного электрона на рассматриваемом ядре [12]. Яркий пример дается сравнением ЯМР-спектров ацетилацетонатов парамагнитного ванадия(III) и диамагнитного кобальта(III) [13].

CH_3
M O—C
CH
O—C
CH_3
3

Протонный резонанс CH-группы, так же как CH_3-групп, в случае ванадия значительно сдвинут в сторону низких полей по сравнению со сдвигами в комплексе кобальта. Это значит, что *d*-электроны делокализованы по π-системе лигандов и имеют некоторую вероятность быть обнаруженными даже на протонах.

Расщепление линий поглощения ЯМР также возникает вследствие магнитного взаимодействия между соседними магнитными ядрами в одной молекуле. Изучение взаимодействия металл — водород оказалось полезным для установления того, как алкильная группа связана с атомом металла. Так, комплекс родия $RhCl(PPh_3)_2(CH_3I)_2$ обнаруживает два резонанса метильных групп [14]. Один представляет хорошо разрешенный триплет, другой расщепляется на дублеты. Такая тонкая структура согласуется с ожидаемой для метильной группы, непосредственно связанной с атомом родия (^{103}Rh; $I = {}^1/_2$), с которым симметрично связаны две фосфиновые группы (^{31}P; $I = {}^1/_2$). Резонанс другой метильной группы не обнаруживает тонкой структуры, и линии несколько уширены. Это указывает, следовательно, на координацию молекул метилиодида с атомом родия через атом иода. Из этих результатов была выведена следующая структура комплекса [14]:

CH_3
Ph_3P I
Rh
Ph_3P ICH_3
Cl

В спектроскопии Мёссбауэра энергия возбуждения обеспечивается излучением ядер. Гамма-излучение возникает при переходе ядра из возбужденного состояния в состояние с более низкой энергией. Если эти γ-лучи попадают на ядро того же изотопа, который находится в низшем энергетическом состоянии, то может возникнуть резонансное поглощение, и ядро становится возбужденным. Однако в этом случае условием резонанса является нахождение ядер «источника» и «поглотителя» в одном химическом окружении. В противном случае излучение не поглощается, а пропускается. Резонанс можно восстановить, придав поглотителю скорость относительно источника; благодаря эффекту Допплера это движение изменяет энергию падающих квантов. Поэтому сдвиг резонансного поглощения, обусловленный химическим окружением (изомерный сдвиг), выражается в единицах скорости (мм/с).

Изомерный сдвиг возникает оттого, что ядро окружено и пронизывается электронным зарядом, с которым оно взаимодействует электростатически. Несмотря на то что сдвиг прямо зависит только от *s*-электронной плотности ядра, на него косвенно влияют изменения плотности других электронов, участвующих в химических связях (вследствие их экранирующего эффекта).

Мёссбауэровская спектроскопия ограничена только 28 изотопами некоторых элементов, и большая часть исследований проведена с ^{57}Fe и ^{119}Sn. Соответствующая информация о химической связи в комплексах переходных металлов была получена для ^{57}Fe [15, 16]. В случае комплексов переходных металлов изомерный сдвиг зависит от способности лигандов передавать электроны металлу (или оттягивать их с металла), подобно образованию ковалентной связи.

6.4.4. Фотоэлектронная спектроскопия

Этот относительно новый аналитический метод известен как ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа) и ИЭЭ (индуцированная электронная эмиссия). Он допускает прямое наблюдение электронов в атомах или молекулах (комплексах). Пучок рентгеновских лучей возбуждает электроны с различных орбиталей исследуемого вещества. В этом методе измеряется кинетическая энергия E_{kin} этих фотоэлектронов. Энергия связи E_b (потенциал ионизации) выбитого электрона определяется разницей между энергией падающего рентгеновского фотона $h\nu$ и кинетической энергией электрона, которая измеряется при помощи специальных приборов [17]:

$$E_b = h\nu - E_{\mathrm{kin}}.$$

Анализ энергий фотоэлектронов позволяет определить энергию связей с высокой точностью. Применяя рентгеновские лучи высокой энергии, можно в принципе возбуждать электроны со всех уровней,

т. е. можно исследовать как валентные молекулярные орбитали, так и внутренние оболочки [17].

Наиболее важное применение этого метода основано на том факте, что орбитальные энергии зависят от химического окружения. Если на атоме имеется некоторый дефицит электронного облака, то оставшиеся электроны будут сильнее связаны с положительным ядром, чем если бы электронное облако было завершенным. Измерения комплексов переходных металлов в действительности подтвердили, что даже нейтральные лиганды при координации могут вызывать значительный перенос заряда с металла на лиганд или наоборот [17]. Этот метод все чаще используют для проверки справедливости и ограничений количественных или полуколичественных расчетов МО комплексов переходных металлов [18, 19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van Vleck J.*, J. Chem. Phys., **3**, 803, 807 (1935).
2. *Gray H. B.*, Electrons and Chemical Bonding, W. A. Benjamin Inc., New York, 1965.
3. *Caulton K. G.*, *DeKock R. L.*, *Fenske R. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 515 (1970).
4. *Hückel E.*, Z. Phys., **76**, 628 (1932).
5. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965.
6. *Coulson C. A.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **169**, 413 (1939).
7. *Parr R. G.*, *Mulliken R. S.*, J. Chem. Phys., **18**, 1338 (1950).
8. *Pople J. A.*, *Gordon M.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4253 (1967).
9. *Gray H. B.*, J. Chem. Educ., **41**, 2 (1964).
10. *Maki A. H.*, *Edelstein N.*, *Davison A.*, *Holm R. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 4580 (1964).
11. *Goodman B. A.*, *Raynor J. B.*, *Symons M. C. R.*, J. Chem. Soc. A, **1969**, 2572.
12. *Schläfer H. L.*, *Gliemann G.*, Einführung in die Ligandenfeld-Theorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1967.
13. *Forman A.*, *Murrell J. N.*, *Orgel L. E.*, J. Chem. Phys., **31**, 1129 (1959).
14. *Lawson D. N.*, *Osborn J. A.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, **1966**, 1733.
15. *Herber R. H.*, Mössbauer Spectroscopy. Progr. in Inorg. Chem., 8, 1 (1967).
16. *Burger K.*, Inorg. Chim. Acta Rev., **6**, 31 (1972).
17. *Nordling C.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **11**, 83 (1972).
18. *Jørgensen Ch. K.*, Chimia, **27**, 203 (1973).
19. *Fenske R. F.*, 167th ACS National Meeting, Los Angeles, April 1974; Abstr. of Papers, Inorg. 50.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

20. *Orchin M.*, *Jaffé H. H.*, Symmertry, Orbitals and Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1971, Ch. 6.
21. *Ballhausen C. J.*, *Gray H. B.*, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.
22. *Figgis B. N.*, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., New York, 1966, Ch. 8.
23. *Brown D. A.*, *Chambers W. J.*, *Fitzpatrik N. J.*, Molecular Orbital Theory of Transition Metal Complexes. Inorg. Chim. Acta Rev., **6**, 7 (1972).

24. *Atherton N. M.*, Electron Spin Resonance, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1973.
25. *Goodman B. A.*, *Raynor J. B.*, Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., **13**, 135 (1970).
26. *Carrington A.*, *McLachlan A.*, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York, 1967.
27. *Jolly W.*, The Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Inorganic Chemistry, Coord. Chem. Rev., **13**, 47 (1974).
28. *Дьюар М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.
29. *Дяткина М. Е.*, *Розенберг Е. Л.* Квантовохимические расчеты соединений переходных элементов: Итоги науки, ВИНИТИ, т. 2, 1974.

7. Общие аспекты катализа комплексами переходных металлов

Само слово «катализ» (от греческого καταλυσίσ — деструкция, распад) было предложено Берцелиусом [1] еще в 1836 г. для описания ускорения химической реакции (в частности, разложения) в присутствии веществ, которые при этом остаются неизменными. Во времена Берцелиуса каталитические процессы считали протекающими под действием неопределенной «каталитической силы». За прошедшие затем полтора века были сформулированы основные положения катализа, а область реакций, чувствительных к влиянию катализаторов, расширена далеко за пределы реакций разложения. Термин «катализатор» сохранился, и его используют теперь для определения соединения, которое ускоряет химическую реакцию, но в результате само не расходуется. По мере расширения знаний в области катализа становилось очевидным, что катализатор включается в катализируемую им реакцию, обеспечивая тем самым ее протекание по одному определенному и к тому же ускоренному пути получения желаемого продукта. Химическая реакция между катализаторами и реагентами (называемыми также субстратами) описывается при помощи промежуточных соединений, которые в конце концов приводят к образованию продуктов реакции и регенерации самого катализатора. Катализируемые реакции протекают ускоренно, что обусловлено понижением энергии активации и (или) изменением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для константы скорости. Поскольку катализатор остается в неизменном состоянии к концу катализируемого им процесса, то, согласно законам термодинамики, он не вносит вклада в энергию системы; следовательно, он и не может оказывать влияния на состояние равновесия данной реакции. Часто даже очень малые количества катализатора вызывают существенное увеличение скорости реакции; эффективность катализатора выражается в единицах превращения продукта, например числом молей субстрата, приходящихся на моль катализатора.

В течение последних нескольких десятилетий растворимые комплексы переходных металлов приобрели чрезвычайно большое значение в качестве катализаторов большого числа химических реакций. Началом здесь можно считать работы Рёлена [2], который в 1938 г. показал, что взаимодействие олефинов с моноксидом углерода и во-

дородом с образованием альдегидов (так называемый оксо-синтез или гидроформилирование, см. гл. 10) протекает в присутствии растворимого комплекса карбонила кобальта. Именно растворимость этого и других активных комплексов позволяет обеспечить легкий контакт катализатора и реагентов в растворе (гомогенный катализ), в то время как при использовании классических нерастворимых металлических и окисных катализаторов чаще всего реализуется взаимодействие типа твердое тело — газ (гетерогенный катализ).

Реакции в присутствии растворимых катализаторов часто проходят при более мягких условиях (давление и температура) по сравнению с реакциями в присутствии гетерогенных катализаторов, а это, естественно, составляет существенное преимущество для специфичности и селективности процесса. Гомогенные системы очень удобны и для исследования механизма процесса. Они позволяют избежать серьезных осложнений, возникающих при исследовании гетерогенных систем и зависящих от величины частиц или свойств поверхности катализатора, дозирования, перемешивания, массопереноса и многого другого. Понятно, что выяснение механизма определенной химической реакции существенно легче и проще выполнить для растворимых систем. Более того, колоссальные успехи химии металлорганических соединений за последние годы позволили получать широкий набор комплексов с переходными металлами, а это в свою очередь позволило проводить систематическое изучение каталитических свойств в зависимости от природы и степени окисления металла, а также и от лигандного окружения его в комплексе*.

При современном состоянии науки о катализе растворимые комплексы переходных металлов, конечно, не могут вытеснить оксиды металлов и металлические катализаторы из всех областей применения последних. Несмотря на то что твердые катализаторы, как правило, не слишком селективны, этот их недостаток компенсируется такими практическими удобствами, как устойчивость к нагреванию, легкость проведения непрерывных процессов и отделения в конце реакции и, наконец, простота регенерации самого катализатора.

Ученые, естественно, стремятся установить параллелизм в действии растворимых и твердых катализаторов на основе переходных металлов. В настоящее время имеется определенная тенденция описывать каталитическое поведение гетерогенных систем не в терминах «активных поверхностей», а с учетом активных металлических центров. В этом отношении результаты, получаемые при исследовании растворимых систем, могут сильно облегчить понимание механизма гетерогенного катализа.

---

* О современном состоянии смежной области координационной химии и катализа см. также обзор: Жаворонков Н. М., Моисеев И. И., Коорд. химия, 4, № 6, 803 (1978). — *Прим. перев.*

7.1. ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ

Имеется ряд причин, вследствие которых переходные металлы играют важную роль в катализе. В гл. 3 было дано определение переходных металлов как имеющих частично заполненные *d*-орбитали в любом химически важном состоянии окисления. $(n-1)d$-Орбитали имеют ту же энергию, что и соответствующие *ns*- и *np*-орбитали, и потому участвуют в образовании валентной оболочки. Наличие вакантных *d*-орбиталей определяет возможность координации центральным ионом металла подходящих нейтральных молекул (разд. 6.3.1). И поскольку большинство важных для катализа субстратов нейтральны (это алкены, сопряженные диены, моноксид углерода), то очевидна важность именно данного типа связывания нейтральная молекула — катализатор (разд. 7.2).

Но переходные металлы могут еще образовать и ковалентные σ-связи с водородом, алкильными или арильными группами, например металл-углеродную связь между титаном и этильным радикалом в комплексе, приведенном на рис. 7.14. Промежуточные стадии образования и раскрытия таких металл-углеродных σ-связей являются решающими для процессов катализа (разд. 7.3 и 7.4).

В зависимости от числа и типа окружающих металл лигандов и от симметрии лигандного окружения все *d*-орбитали (или только некоторые из них) принимают участие в образовании связи. Это было отмечено при сравнении (гл. 6) октаэдрических комплексов, имеющих только σ-связанные лиганды (рис. 6.14), с комплексами, имеющими как σ-, так и π-лиганды (рис. 6.15). В первом случае три t_{2g}-орбитали остаются несвязывающими, во втором — они участвуют в π-связывании. Тот факт, что на *d*-орбиталях может располагаться различное число электронов, является очень существенным; для одного и того же металла в общем случае возможно несколько стабильных состояний окисления и различные координационные числа. Часто в процессе одного каталитического цикла (разд. 7.3) можно наблюдать несколько изменений состояния окисления и (или) координационного числа.

Пока еще не представляется возможным предсказывать, какой именно металл будет наиболее эффективным при определенной каталитической реакции, хотя, конечно, некоторые тенденции уже намечаются. Так, растворимые комплексы Rh, Ir, Ru, Co интересны для реакций гидрирования алкенов (разд. 8.2); Co и Rh, как оказалось, особенно пригодны для гидроформилирования (разд. 10.2), в то время как Ni предпочитают использовать для циклоолигомеризации бутадиена (разд. 9.5). Для димеризации алкенов требуются металлы VIII группы, а переходные металлы, расположенные в левой части периодической системы элементов (Ti, V, Cr), особенно подходят

для олигомеризации и полимеризации α-алкенов (разд. 8.4). Причины такой «специализации» металлокомплексов будут обсуждаться в последующих разделах данной главы и в дальнейших главах.

7.2. КООРДИНАЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ И КАТАЛИЗ

7.2.1. Моноксид углерода и алкены

Координация молекулы моноксида углерода переходными металлами уже обсуждалась в разд. 6.3.1 (рис. 6.13). Молекула CO — сильный лиганд, она находится во главе спектрохимического ряда лигандов (разд. 5.2.6). Количественная теория МО объясняет этот факт сильной π-акцепторной способностью пары антисвязывающих π-орбиталей (разд. 6.3.3 и 6.4.1). Электроны на антисвязывающих орбиталях компенсируют эффект связывания электронов на соответствующих связывающих орбиталях. Следовательно, если π^*-орбитали CO принимают электронную плотность от металла, то C—O-связь ослабляется. Сказанное находит экспериментальное подтверждение при сравнении колебательных спектров свободных и координированных CO-групп. Частоты валентных колебаний в ИК-спектрах тем выше, чем стабильнее данная связь. Если свободная молекула имеет $\nu_{CO} = 2143$ см$^{-1}$, то CO-группы в карбонильных комплексах, таких, как $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$, имеют значения ν_{CO}, равные 1800—2100 см$^{-1}$.

Предполагают, что ослабление CO-связи при координации имеет определенное значение в катализе, как бы делая молекулу более чувствительной к данной реакции, но при условии наличия подходящего партнера в координационной сфере переходного металла.

Координационное связывание молекулы алкена имеет определенное сходство со связыванием молекулы CO, хотя ориентация самих молекул по отношению к металлу различна. Из данных рентгеноструктурного анализа подобных комплексных соединений известно, что карбонилы металлов имеют линейное M—C—O строение, в то время как в этиленовых комплексах оба атома углерода находятся на равном расстоянии от атома металла

$$M\text{---}\,\Vert\,(C{=}C) \qquad M\text{---}C{\equiv}O$$

На рис. 7.1 показаны орбитали, участвующие в координации алкена с ионом переходного металла; показаны только π-связывающие и π^*-антисвязывающие молекулярные орбитали алкена. σ-Связи C—C и C—H слишком стабильны, т. е. энергетические уров-

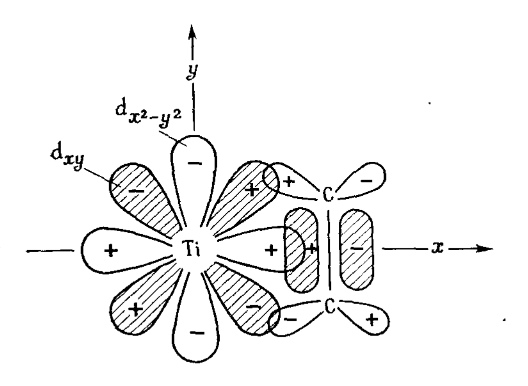


Рис. 7.1. Координация переходного металла (титана) с алкеном (этиленом).

Схематическое представление орбиталей в плоскости *xy* октаэдрического комплекса (заселенные орбитали заштрихованы).

ни соответствующих молекулярных орбиталей слишком низки для эффективного взаимодействия с *d*-орбиталями металла.

Связывающая π-орбиталь алкена с двумя электронами имеет σ-симметрию по отношению к связи металл — алкен (при вращении на 180° вокруг оси связи не происходит изменения знака волновой функции молекулы; разд. 6.1.5). Она может перекрываться с вакантной *d*σ-орбиталью металла, образуя координационную σ-связь. Согласно теории поля лигандов, среди группы *d*-орбиталей *d*σ-орбитали всегда относятся к наивысшим энергетическим уровням. Поэтому можно ожидать, что соответствующая *d*σ-орбиталь будет вакантной и способной к координационному σ-связыванию. Строго говоря, другие σ-орбитали металла (*s* и *p*) тоже принимают участие в образовании такой σ-связи (разд. 6.14), но это не столь важно при данном рассмотрении.

Вакантная π*-антисвязывающая молекулярная орбиталь алкена имеет π-симметрию по отношению к связи металл — алкен (при вращении на 180° вокруг оси связи происходит изменение знака волновой функции молекулы). В том случае, если лежащая в той же плоскости *d*π-орбиталь металла занята, все равно образуется координационная π-связь. Следовательно, металл в принципе может образовывать двойную связь с алкеном. Описание взаимодействия орбиталей металла и алкена дано в так называемой модели Дьюара — Чатта — Дункансона для связи металл—алкен [3,4].

Электронная плотность подается по σ-связи от алкена к металлу и по π-связи от металла на π*-антисвязывающую орбиталь алкена; этот тип взаимодействия получил название *обратное донорное взаимодействие* или *обратное π-связывание*. Оба типа взаимодействия имеют тенденцию понижать прочность углерод-углеродной связи в алкене, степень такого понижения отражается на увеличении расстояния углерод—углерод, наблюдаемого при рентгеноструктурном анализе комплексов алкенов. Такое понижение может быть довольно значительным в алкене с электроноакцепторными заместителями, например в фумаронитриле или тетрацианэтилене (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Длина связи углерод — углерод в свободных и координированных алкенах

Соединение	Длина С—С-связи, Å	Литература
$H_2C{=}CH_2$	1,337	5
$(CN)HC{=}CH(CN)$	1,34[a]	6
$(CN)_2C{=}C(CN)_2$	1,34	7
$[Pt(C_2H_4)Cl_3]K$	1,375	8
$Ni(C_2H_4)[P(C_6H_5)_3]_2$	1,43	9
$IrH(CO)[(CN)HC{=}CH(CN)][P(C_6H_5)_3]_2$	1,43	6
$Pt[(CN)_2C{=}C(CN)_2][P(C_6H_5)_3]_2$	1,49	10
$Ir[(CN)_2C{=}C(CN)_2]Br(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$	1,51	11
$CH_3{-}CH_3$	1,54	12

[a] Несмотря на то что нет данных о структуре молекулы фумароннтрнла, вряд ли С—С-связь в этом соединенни снльно отлнчается от связи в этнлене или тетрацианэтилене [6].

Для комплекса последнего длина связи углерод — углерод практически равна длине простой связи (ср. со связью в этане).

Рентгеноструктурный анализ свидетельствует также о том, что в случае максимального удлинения связи углерод — углерод алкеновая молекула не остается плоской и электроноакцепторные заместители отклоняются в сторону от металла [10]. Делались попытки описать связывание в таких экстремальных случаях при помощи двух σ-связей металла с двумя sp^3-гибридизованными атомами углерода, как это показано на рис. 7.2.

Однако такая структура потребовала бы наличия сильно напряженного трехчленного кольца, а высокая термостабильность таких соединений (для $Pt[(CN)_2C{=}C(CN)_2][P(C_6H_5)_3]_2$ температура разложения равна 268—270° С) не согласуется с напряженной структурой. Следовательно, модель Дьюара — Чатта — Дункансона (рис. 7.1) пока остается лучшей для описания связывания в таких экстремальных случаях.

Увеличение длины связи эквивалентно активации молекулы. Другими словами, координированный алкен более склонен к взаимодействию с подходящим партнером, находящимся в координационной сфере металла. Если такого партнера нет, то прочная двойная связь между металлом и алкеном обеспечивает стабильность комплексного соединения, которое можно изолировать и кристаллизовать так, как это и было показано выше.

Экспериментально (из данных рентгеноструктурного анализа

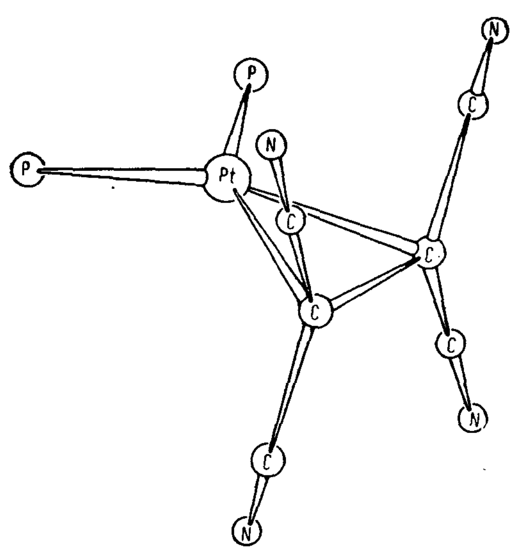
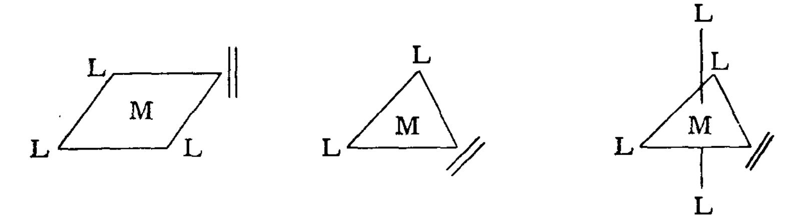


Рис. 7.2. «Циклопропановая структура» комплекса Pt(тетрацианэтилен)× ×$[P(C_6H_5)_3]_2$.

стабильных комплексов) было установлено, что координированные алкены имеют тенденцию ориентироваться перпендикулярно плоскости молекулы как в соединениях с плоскоквадратной, так и в соединениях с тригональной и тригонально-бипирамидальной структурами.



Для октаэдрических комплексных соединений такая постановка вопроса бессмысленна, поскольку параллельная или перпендикулярная ориентация алкена по отношению к одной из главных осей будет противоположной по отношению к другой оси (рис. 4.1). Соседние же лиганды в комплексе могут вынудить алкен принять определенную ориентацию, например, за счет пространственного влияния.

В растворах, однако, алкеновая молекула не фиксируется строго; при помощи протонного магнитного резонанса, в частности для этиленовых комплексов Rh(I) и Os(I), было доказано вращение ал-

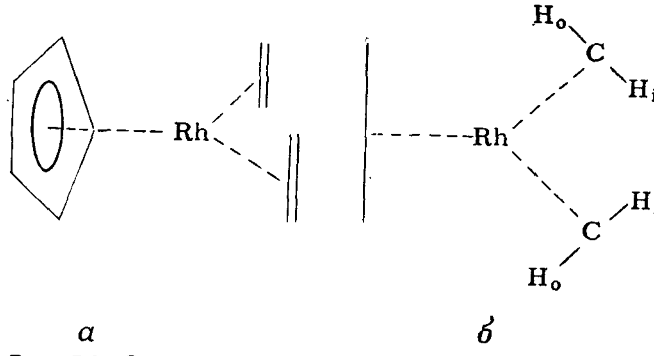


Рис. 7.3. Строение комплекса $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$.
а — в аксонометрии; *б* — параллельно C — C-двойным связям.

кена. Это наблюдалось впервые для комплекса $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ и схематически показано на рис. 7.3 [13]. Указанное соединение имеет дважды по четыре эквивалентных этиленовых протона (обозначаемых *i* (внутренний) и *o* (внешний), которые должны давать два типа ЯМР-сигналов.

И действительно, низкотемпературный (—20° С) ЯМР-спектр обнаруживает три четких сигнала (соотношение интенсивностей 5 : 4 : 4), которые можно отнести к протонам циклопентадиенильного кольца и двум указанным типам этиленовых водородов. Однако температурная зависимость ЯМР-спектра характерна для так называемой *флуксиональности*, т. е. быстрого взаимного перехода двух конфигураций, которые трудно различить по структуре и по типу связи. При комнатной температуре оба этиленовых сигнала сильно уширяются, показывая, что неэквивалентные протоны обмениваются со средней скоростью по шкале ЯМР-времени. При 57° С оба сигнала сливаются, и это указывает на то, что обмен так сильно ускоряется, что исчезает возможность различать неэквивалентные протоны; сигнал, приписываемый циклопентадиенильным протонам, остается четким для всей температурной области.

Для удовлетворительного описания приведенных ЯМР-спектров при различной температуре можно представить две ротационные модели для алкеновой молекулы — с учетом вращения вокруг С—С-оси этилена или с учетом «пропеллерного» вращения вокруг оси связи металл — этилен:

M — C=C   M — C=C

Этот вопрос был выяснен на примере комплекса, показанного на рис. 7.4 [14] $\{Os(CO)(NO)(C_2H_4)[P(C_6H_5)_3]_2\}PF_4$, в котором имеются две пары равноценных атомов водорода H′ и H″ в координированном этилене.

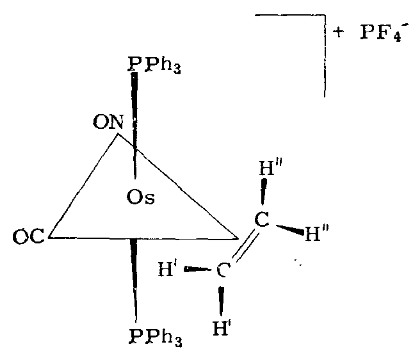


Рис. 7.4. Структура комплекса $\{(Os(CO)\cdot(NO)(C_2H_4)[P(C_6H_5)_3]_2\}PF_4$.

При определенном расположении лиганда вокруг металла два протона по каждую сторону двойной этиленовой связи равноценны, однако водороды типа H′ отличны от водородов типа H″. Вращение вокруг C—C-оси не изменяет положения, а «пропеллерное» вращение оказывает влияние на неэквивалентные протоны. ЯМР-Спектр обнаруживает два отдельных сигнала при —90° C, которые сливаются при —65° C, подтверждая тем самым, что вращение алкеновой молекулы как раз и является вращением пропеллерного типа.

Из этого и подобных опытов был установлен энергетический барьер вращения, равный 50—60 кДж·моль$^{-1}$ как для самого этилена, так и для его монозамещенных [15]. Для комплексных соединений $F_2C{=}CF_2$ или $(CN)_2C{=}C(CN)_2$ вращения алкенов отмечено не было; это отнесено за счет более прочной (по сравнению с самим этиленом) π-связи между металлом и указанными выше алкенами.

Для катализа, конечно, интересна также и сравнительная координирующая способность различных алкенов. Изучая равновесия типа

$$M - L + \text{алкен} \overset{K}{\rightleftarrows} M\text{—алкен} + L,$$

для комплексов Pd(II) [16], Ni(0) [17], Rh(I) [18], авторы установили следующие ряды активности в координации:

бутен-1 > *цис*-бутен-2 > *транс*-бутен-2;

гексен-1 > гексен-2 > 2-метилпентен-1 > 2-метилпентен-2,

В приведенных двух рядах отчетливо видно увеличение пространственных затруднений при координации с металлом. Два других ряда демонстрируют важность электронных влияний для этого процесса:

этилен > пропилен > бутен-1 ~ гексен-1;

$NCCH{=}CHCN > CH_2{=}CHCN > CH_2{=}CHCOOCH_3 > CH_2{=}CHCOCH_3 >$
$> CH_2{=}CH{-}C_6H_5 >$ гексен-1 $> CH_2{=}CHO(CH_2)_3CH_3$.

Последние два ряда были установлены на примерах комплексных соединений Ni(0) [17]. Они отчетливо показывают, что стабильность связи никель — алкен существенно повышается при наличии таких электроноакцепторных заместителей, как циано- и карбонильная группа, и понижается при наличии электронодонорных групп (донорная способность возрастает в ряду метил < этил < < алкокси-группа). Приведенные данные показывают, что обратный перенос электронной плотности с заполненных *d*-орбиталей металла на вакантные π^*-орбитали алкена (π-связывание; см. рис. 7.1) является определяющим для металл-алкеновой связи; это довольно правдоподобно для Ni(0) d^{10}-центров, у которых все *d*-орбитали заполнены. А вот для центров, имеющих более низкую *d*-электронную плотность {Ni(0) > Fe(0) > Rh(I) > Pt(II)} [17], это влияние выражено менее отчетливо; возможно, оно и вовсе не сказывается на титановых центрах.

Рассмотренные выше различия в координирующей способности алкенов могут иногда определять и селективность каталитического процесса в том смысле, что из смеси «концевых» и «внутренних» алкенов преимущественно первые будут вступать в реакции превращения. Подобные примеры будут приведены в дальнейших главах.

7.2.2. Аллильная группа

Комплексы переходных металлов с аллильными группами имеют важное значение в качестве промежуточных продуктов в каталитических реакциях 1,3-диенов (гл. 9) или в реакциях изомеризации определенного типа (гл. 8). Сама связь металл—аллил изучена довольно тщательно, в частности, при помощи рентгеноструктурного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии, на примерах самых разнообразных аллилметаллических соединений [19, 20]. В довольно редких случаях аллильная группа связана с переходным металлом простой σ-связью; в качестве примеров приведем $[CH_2{=}CHCH_2Co(CN)_5]^{3-}$ и $CH_2{=}CHCH_2Mn(CO)_5$. Указанные соединения имеют характеристическую частоту валентных колебаний $C{=}C$ примерно 1620 см$^{-1}$.

Значительно чаще аллильная группа соединена с металлом так, что с ним связаны все три атома углерода; обычно это изображают следующим образом:

$$HC\langle^{CH_2}_{CH_2} — ML_n \quad \text{или} \quad \langle — ML_n$$

где L_n — прочие лиганды в комплексе.

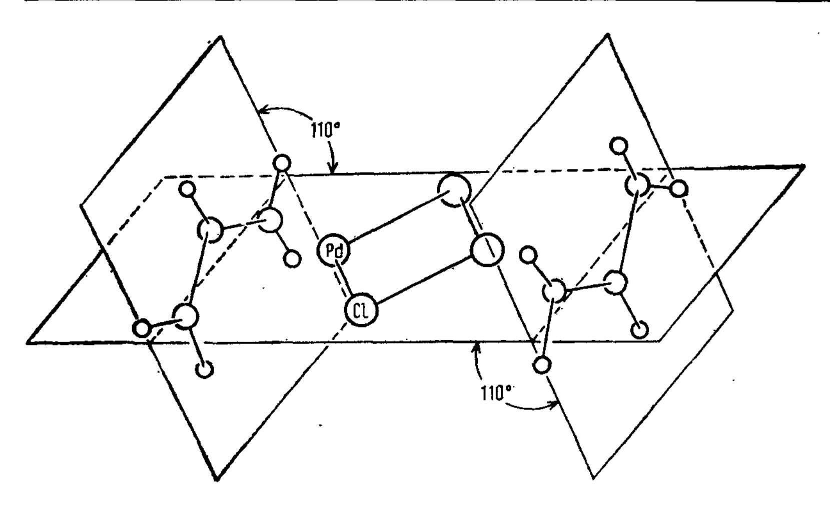


Рис. 7.5. Структура комплекса $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdCl]_2$.

Вместо двух электронов локализованной π-связи и одного электрона на σ-орбитали, образующей σ-связь с металлом, аллильная группа в целом ведет себя как делокализованная π-система, показанная на рис. 6.9. Все три электрона являются валентными электронами по отношению к связи металл—аллил, и все три π-орбитали следует рассматривать как валентные орбитали.

Эти два типа связывания обычно называют σ-аллил- и π-аллил-связыванием соответственно. Коттон [21] предложил свою номенклатуру, которая применима вообще к соединениям, содержащим органический остаток при атоме металла. Приставка *гапто-* (от греческого ηαπτειν — хватать) ставится перед органической частью молекулы, а числовым индексом — моно, би, три, тетра и т. д. — указывается число атомов углерода, которые присоединены к металлу. В соответствии с номенклатурой Коттона конкретный σ-аллильный комплекс, например моно-*гапто*-аллилпентакарбонилмарганец, записывается в виде $(\eta^1\text{-}C_3H_5)Mn(CO)_5$. Примером π-аллильного комплекса будет $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdCl]_2$. Схематическое изображение структуры последнего приведено на рис. 7.5. Рентгеноструктурный анализ показал, что в данном и в ряде других π-аллильных комплексов переходных металлов, в которых металл соединен с аллильной группой и еще двумя другими лигандами, плоскость аллильной группы всегда несколько повернута; двугранный угол, образуемый данной плоскостью и плоскостью металла с другими лигандами, лежит в пределах 106—125°. Координационная плоскость металла с другими лигандами (на рис. 7.5 это плоскость $Pd—Cl_2—Pd$) разрезает π-аллильный скелет по линии, отстоящей примерно на $^2/_3$ расстояния от центра комплекса до концевых атомов углеро-

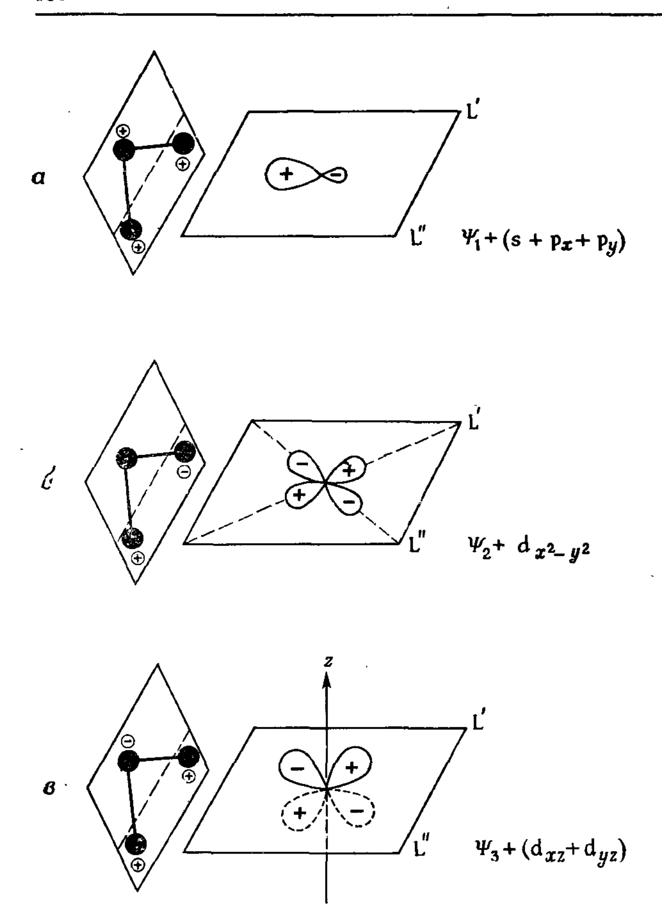


Рис. 7.6. Координация три-*гапто*-аллильной группы в плоскоквадратном комплексе.

Взаимодействие орбиталей металла и аллильной группы [22].

да. Обычно С—С-расстояния здесь равны 1,40—1,43 Å, т. е. являются промежуточными между расстояниями для двойных (1,34 Å) и для простых (1,54 Å) связей. Аллильную группу считают бидентатным лигандом, занимающим два координационных места; таким образом, вокруг атома металла лиганды расположены в виде плоского квадрата как в димерном комплексе на рис. 7.5, так и в мономерных комплексах типа приведенных на рис. 7.6—7.8, в которых мостиковые ионы хлора замещены на другие лиганды L′ и L″.

π-Связь металл — аллил можно описать количественно следующим образом [22]. Заполненная молекулярная орбиталь Ψ_1 π-аллильной группы (2 электрона, см. рис. 6.9) имеет нужную симмет-

рию для перекрывания с орбиталью металла, представляющей собой линейную комбинацию вакантных s-, p_x- и p_y- валентных орбиталей (sp^2). Именно такого типа взаимодействие показано на рис. 7.6,*а*; в данном случае образуется σ-связь, в которой электронная плотность направлена от аллильного лиганда к металлу.

Несвязывающая молекулярная орбиталь аллила Ψ_2 может образовать π-связь с $d_{x^2-y^2}$-орбиталью (рис. 7.6,*б*). Орбиталь Ψ_2 свободного лиганда имеет всего один электрон, поэтому такая молекулярная орбиталь может выступать и в качестве акцептора, и в качестве донора, что зависит от числа электронов на орбиталях металла, а также от донорного или акцепторного характера других лигандов L′ и L″ в комплексе. Если орбиталь Ψ_2 подает электронную плотность на металл (согласно расчетам МО [23], это имеет место в комплексе [η^3-$C_3H_5PdCl]_2$), то аллильная группа ведет себя как катион. Если же подача электрона происходит в обратном направлении (по данным работы [23], это имеет место в комплексе [η^3-$(C_3H_5)_2$ Pd]), то аллильный лиганд ведет себя как анион. И все же такой тип связывания правильнее всего описывать как ковалентный. Наконец, есть еще и сравнительно слабое взаимодействие [23] между вакантной антисвязывающей Ψ_3-орбиталью аллильного лиганда и подходящими орбиталями металла, а именно d_{xz}- и d_{yz}-орбиталями, которые при плоскоквадратной симметрии являются низколежащими и потому заполненными (рис. 5.5). Все перечисленное выше приводит к образованию дополнительной π-связи, на этот раз с обратным донорным взаимодействием, т. е. с подачей электрона от металла к лиганду (рис. 7.6,*в*). Поскольку взаимодействующие орбитали значительно различаются по энергии (об энергии образования связи см. разд. 6.1.1), то взаимодействие такого типа, как правило, является слабым.

Приведенная выше качественная картина МО позволяет довольно правдоподобно интерпретировать экспериментальные данные о геометрии аллильной группы. Взаимодействие Ψ_1- и Ψ_3-орбиталей с соответствующими орбиталями металла, очевидно, наиболее эффективно в тех случаях, когда плоскость, ограниченная металлом и лигандами L′ и L″, пересекается с плоскостью аллильной группы по линии, проходящей через центр тяжести последней. С другой стороны, взаимодействие Ψ_2-орбитали с $d_{x^2-y^2}$-орбиталью было бы максимальным только тогда, когда концевые атомы углерода расположены на плоскости PdL′L″, а не ниже ее. Перекрыванию, однако, сильно способствует отклонение плоскости аллила; это, по-видимому, позволяет соответствующим орбиталям теснее взаимодействовать между собой.

η^3-Аллильная группировка, равно как и координированная молекула алкена, не всегда жестко ориентирована по отношению к металлу. По температурной зависимости ЯМР-спектров было сделано заключение, что многие комплексы этого типа обнаруживают

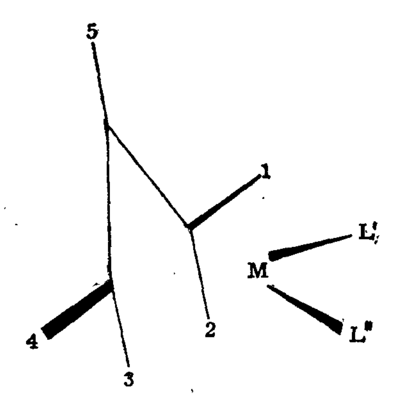


Рис. 7.7. Схема плоскоквадратного η^3-аллильного комплекса.

известную флуксиональность, т. е. в них происходит быстрый обмен между двумя эквивалентными по структуре и по типу связей конфигурациями. Рис. 7.7 дает схематическое представление о структуре η^3-аллильного комплекса (с указанием порядка атомов водорода).

Принято называть H^1 и H^4 *син*-протонами, а H^2 и H^3 *анти*-протонами; такое обозначение указывает на их положение относительно заместителя у центрального атома углерода аллильной группы [24]. Оба *син-* и оба *анти*-протона равноценны; что касается *анти*-протонов, то они более экранированы. Значит, для симметричного комплекса, когда $L' = L''$, можно ожидать два разных сигнала в ЯМР-спектре, причем сигнал для *анти*-протонов будет в более высоком поле. При низких температурах все это, действительно, и наблюдается; при более высоких температурах сигналы сначала уширяются, а потом сливаются, что однозначно указывает на быстрый обмен H^1- и H^2-, также H^3- и H^4-протонов (*син-анти*-обмен) [19].

В отличие от обмена алкеновых протонов, о котором речь шла в предыдущем разделе, для аллильных протонов обмен вовсе не вызван вращением лиганда. В настоящее время исследователи пришли к общему согласию, что в данном случае участвуют короткоживущие промежуточные σ-соединения. Главное доказательство сказанному получено при помощи ЯМР-спектров несимметричных аллильных комплексов, когда $L' \neq L''$.

В отсутствие флуксионального движения можно ожидать, что H^1 и H^2, H^3 и H^4 будут неэквивалентны по причине различного химического окружения. Было найдено, например, что металлильный комплекс палладия $(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdL'L''$, где $L' = CH_3COO^-$ и $L'' = (C_6H_5)_3P$ дает все четыре ожидаемых сигнала (при низкой температуре). При 0°C, однако, H^3- и H^4-протоны становятся эквивалентными (слияние двух сигналов), в то время как сигналы для H^1- и H^2-протонов еще остаются четкими; только при температуре

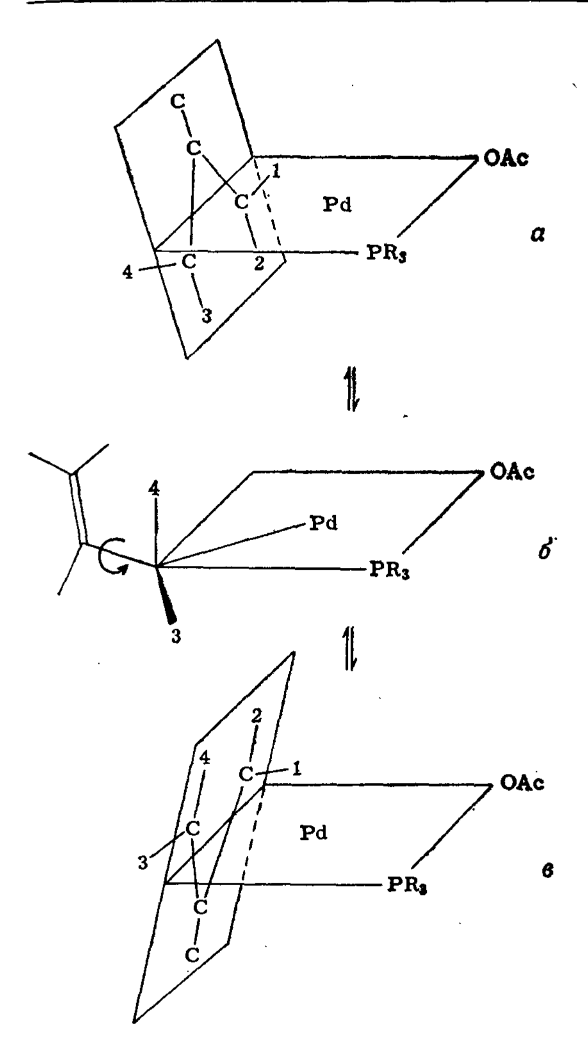


Рис. 7.8. Механизм *син-анти*-перехода в $(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(PR_3)(CH_3COO)$ [19].

более 45° C протоны H^1 и H^2 становятся эквивалентными [22]. Сказанное лучше всего можно объяснить следующим образом [19, 22]. Донорные лиганды обычно оказывают лабилизирующее влияние на связь металл — лиганд в *транс*-положении к их собственной позиции (о *транс*-влиянии см. разд. 7.6.2). Подкрепляемое еще и тепловым колебанием, *транс*-влияние фосфора может привести к разрыву связи металл—углерод в *транс*-положении к фосфину. Затем два π-электрона аллильной группы образуют двойную связь, а третий при-

нимает участие в образовании σ-C—Pd-связи (рис. 7.8); в этой ситуации вполне возможно свободное вращение вокруг σ-C—C-связи. И после восстановления η^3-комплекса H^3- и H^4-протоны изменили положение относительно заместителя при центральном атоме углерода (*син-анти*-обмен), в то время как H^1- и H^2-протоны сохранили прежнее положение.

Разница в *транс*-влиянии фосфинового и ацетатного лигандов позволяет предположить $\pi \rightarrow \sigma \rightarrow \pi$-переход скорее H^3- и H^4-протонов (при более низкой температуре), а не H^1- и H^2-протонов. В симметричных комплексах, когда $L'=L''$, очевидно, любые протоны имеют одинаковые возможности $\pi \rightarrow \sigma \rightarrow \pi$-превращений.

Обычно молекула комплекса находится в σ-аллильной форме только непродолжительное время; однако в присутствии фосфина или другого донорного лиганда η^1-форма для нескольких аллилпалладиевых комплексов может уже существовать время, вполне достаточное для наблюдения в инфракрасной области спектра (слабая полоса при 1610—1650 $см^{-1}$); предположительно этот переход протекает в соответствии с уравнением [25]:

$$HC\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\langle}}—Pd\overset{L'}{\underset{L''}{\langle}} + PR_3 \rightleftharpoons CH_2{=}CHCH_2PdL'L''(PR_3)$$

Именно этот $\pi \rightarrow \sigma$-переход, как полагают, играет важную роль в катализе реакций с сопряженными диенами (см. гл. 9). Интересно, что флуксиональное движение, которое упоминалось уже выше, промотируется также и алкенами [26].

Следует отметить, что в некоторых несимметричных η^3-аллильных комплексах наблюдали как H^1- и H^4-, так и конкурентный H^2- и H^3-обмены (*син-син* и *анти-анти*) (рис. 7.7). Обмен такого типа имеет место, например, при добавлении PR_3 к раствору $[(\eta^3\text{-2-металлил})PdCl(PR_3)]$ [27]. Этот процесс гораздо менее изучен, и для него предложено несколько механизмов [19]. Наиболее часто встречающийся путь, по-видимому, это образование пентакоординационного промежуточного продукта, в котором Cl-лиганды занимают апикальное положение в (почти) квадратной пирамиде, а в экваториальном положении находится дополнительная фосфиновая молекула P^*R_3. Доказательством образования такого промежуточного продукта можно считать исчезновение (при добавлении избытка фосфина) полосы поглощения в области 300—250 $см^{-1}$, указывающей на наличие «плоской» Pd—Cl-связи [27]. Такой *син-син*- и одновременно *анти-анти*-обмен можно представить следующим образом:

Такой механизм предполагает наличие постоянного аллильного лиганда и обмен прочих лигандов; никаких доказательств в пользу «пропеллерного» вращения аллильной группы пока не найдено [19].

7.3. σ-СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД

σ-Связи переходный металл—углерод с термодинамической точки зрения сравнительно устойчивы. Для нескольких случаев были определены энергии диссоциации связи калориметрическими измерениями, хотя и не всегда с большой точностью. Из данных табл. 7.2 следует, что полученные значения в интервале 125—380 кДж·моль$^{-1}$ зависят от типа металла и характера других лигандов в комплексе. Тем не менее эти связи металл—углерод принимают участие в большинстве каталитических процессов в присутствии переходных металлов, как это и будет подробно рассмотрено в последующих главах.

По-видимому, участие в каталитических реакциях свидетельствует о некоторой лабильности данных связей, определяющей их реакционную способность. Эта необходимая для катализа лабилизация связей происходит при согласованных процессах, т. е. при условии, когда одновременные разрыв и образование связи не вызывают затраты энергии на диссоциацию связи М—С. Наиболее часто встречаемый согласованный процесс — это так называемый β-гидридный перенос. Он заключается в отрыве атома водорода от β-атома углерода по отношению к металлу с образованием гидрида металла и алкена

$$L_nMCH_2CH_2R \rightarrow L_nMH + CH_2{=}CHR$$

Эта реакция, ведущая к разрыву связи металл — углерод, ввиду ее важности для катализа, будет рассмотрена детально в разд. 7.4.2.

Другая сравнительно часто встречающаяся реакция происходит с участием двух металлалкилов и приводит к выделению алкена и алкана с одновременным восстановлением металла; механизм этой

Таблица 7.2

Энергии диссоциации σ-связей металл—углерод, установленные калориметрически

Связь	Соединение	Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$	Литература
Ti—C	$Ti[CH_2C(CH_3)_3)_4$	170	119
Ti—C	$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4$	250	119
Ti—C	$Ti(CH_2C_6H_5)_4$	240	119
Ti—C	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$	250	28
Ti—C	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$	350	28
Zr—C	$Zr[CH_2C(CH_3)_3]_4$	220	119
Zr—C	$Zr[CH_2Si(CH_3)_3]_4$	325	119
Zr—C	$Zr(CH_2C_6H_5)_4$	380	119
Mn—C	$Mn(CH_3)(CO)_5$	125	29
Re—C	$Re(CH_3)(CO)_5$	220	29
Pt—C	$Pt(C_6H_5)_2[P(C_2H_5)_3]_2$	250	30
Pt—C	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Pt(CH_3)_3$	160	31

реакции, по-видимому, похож на механизм элиминирования β-водорода. Так, для этилтитан(IV)-комплекса предлагается бимолекулярная реакция с переносом β-атома водорода от одной титансодержащей молекулы к другой. Это сопровождается присоединением атома водорода к алкильной группе второй молекулы и образованием этана, а из первой титансодержащей молекулы выделяется этилен [123] [см. уравнение (7.24)]

$$L_nTi(IV)C_2H_5 + L_nTi(IV)C_2H_5 \leftarrow 2L_nTi(III) + C_2H_4 + C_2H_6$$

Для алкилмедь(I)-комплекса предложен двухступенчатый механизм [32]

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CuP\,(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3 \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HCuP\,(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CuP\,(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3 + HCuP(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2Cu^0 + 2P(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3$$

Следует отметить, что в приведенных реакциях не наблюдается образования свободных радикалов. В общем гомолиз (термический разрыв связи с образованием углеродного радикала и частиц восстановленного металла) довольно нетипичен для алкил- или арилпроизводных переходных металлов. Гомолиз, правда, обсуждают периодически при объяснении механизма разложения таких соедине-

ний, но, как показано в детальных исследованиях, он все же для данных систем не имеет существенного значения [119].

Были изучены в деталях и несколько других примеров согласованного разрыва связи переходный металл — углерод, но все они менее интересны с точки зрения катализа; эти случаи описаны в литературе [33, 34].

Само исследование кинетической лабильности связей металл — углерод в согласованных процессах, столь важных для катализа, в течение многих лет тормозилось препаративной химией металлорганических соединений. Многочисленные неудачные попытки получить простые алкил- и арилпроизводные переходных металлов привели к выводу, что σ-связи переходный металл — углерод обязательно нестабильны. Только недавно было выдвинуто предположение двумя независимыми группами исследователей [35, 36], что связи М—С можно сделать кинетически стабильными, если ингибировать согласованный разрыв, в частности элиминирование β-атома водорода. В одном из таких методов были использованы лиганды, вовсе не имеющие атомов водорода в β-положении. Были получены многие весьма стабильные комплексы с метильными, бензильными, неопентильными и другими подобными группами, как, например, $Zr(CH_2C_6H_5)_4$, т. пл. 133° С; $Mn(CO)_5CH_3$, т. пл. 95° С, и $W(CH_3)_6$, который стабилен ниже 50° [37]. Есть и другие возможности для этого, а именно заполнение всех координационных вакансий прочно связанными лигандами*. Так, оказалось возможным выделить $[Rh(NH_3)_5(C_2H_5)]^{2+}$ в виде перхлората или бромида, несмотря на наличие β-водорода в алкильной группе [38].

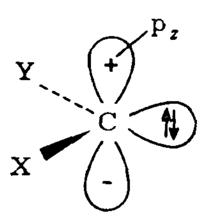
В настоящее время уже разработана препаративная химия металлорганических соединений переходных металлов [118, 119]. Очень часто в σ-алкильных или σ-арильных производных металлов имеются «стабилизирующие» π-лиганды типа моноксида углерода, фосфинов, фосфитов или η^5-циклопентадиенильных групп. Основное значение таких лигандов, по-видимому, заключается в том, чтобы блокировать координационные места, а главной их особенностью является прочная координация с металлом. Все же степень такой стабилизации регулировать пока еще не научились; это будет детально рассмотрено в разд. 7.6.3.

Кроме комплексов переходных металлов с простыми σ-связанными алкильными или арильными группами, определенную роль в каталитических реакциях стали играть и карбеновые комплексы (см. разд. 8.5). Эти сравнительно новые соединения были описаны впервые Е. Фишером [39, 40]. Само определение *карбен* относится к двухвалентным углеродным частицам, в которых атом углерода образует две двухэлектронные связи с другими атомами, а два элект-

---

* Перенос β-атома водорода требует координационной вакансии в *цис*-положении к алкильной группе, разд. 7.4.2.

рона локализованы на самом атоме углерода. По спектроскопическим и кристаллографическим данным [40] следует, что карбеновый углерод в соответствующих комплексных соединениях sp^2-гибридизован, имеет два электрона, спаренные на одной из sp^2-орбиталей (синглетное состояние), и одну вакантную p-орбиталь



Орбиталь, имеющая пару электронов, образует прочную σ-связь с вакантными σ-орбиталями металла. Несмотря на то что можно было бы ожидать π-связывания p_z-орбитали карбенового углерода с подходящей занятой π-орбиталью металла, наблюдаемые длины связей М—С в общем случае близки к длине простой связи металл—углерод.

7.4. КЛЮЧЕВЫЕ РЕАКЦИИ В КАТАЛИЗЕ

Все каталитические процессы, протекающие с участием комплексов переходных металлов, происходят в основном в результате нескольких определенных реакций. Рассмотрим только основные стадии, которые, комбинируясь в различной последовательности, и определяют все разнообразие каталитических процессов, таких, как изомеризация, гидрирование, димеризация и полимеризация олефинов и т. д. Вот эти-то ключевые реакции и рассматриваются в данном разделе.

7.4.1. Процесс внедрения

Одна из стадий большинства каталитических циклов представляет собой реакцию внедрения. Она заключается во взаимодействии лиганда R, ковалентно связанного σ-связью с металлическим центром, с молекулой субстрата, координированной тем же металлом. Как правило, лиганд R — это алкил или водород, а молекулой субстрата могут быть, например, алкен или моноксид углерода. На этой стадии молекула субстрата внедряется между атомом металла и лигандом R

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ (L_n)M \end{array} \cdots\cdots \begin{array}{c} \diagdown\;\diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\;\diagdown \end{array} \longrightarrow (L_n)M-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-R \qquad (7.1)$$

$$(L_n)\overset{R}{\underset{|}{M}}\cdots C{\equiv}O \longrightarrow (L_n)M{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \qquad (7.2)$$

$$(L_n)\overset{R}{\underset{|}{M}}\cdots(\text{диен}) \longrightarrow (L_n)MCH_2CH{=}CHCH_2R \rightleftarrows (L_n)M{-}(\eta^3\text{-аллил}{-}R) \qquad (7.3)$$

В приведенных выше формулах при помощи L_n обозначены все прочие лиганды комплекса; их роль будет рассмотрена несколько ниже, в разд. 7.6. Реакция (7.1) может быть, например, реакцией роста цепи при полимеризации этилена, где R — растущая полимерная цепь. После стадии внедрения одна из координационных вакансий остается еще незанятой, и цикл координация — внедрение может повториться снова. Если R — водород, тогда это реакция гидрирования алкена. Отметим, что моноксид углерода внедряется несколько иным путем, нежели алкен, и что после внедрения сопряженного диена аллильный конец лиганда стабилизуется, как правило, в η^3-форме.

Считают общепринятым, что внедрение протекает путем согласованной реакции, т. е. через более или менее полярное циклическое переходное состояние, с одновременным разрывом и образованием связи (для простоты лиганды при атоме металла опущены)

$$\overset{R}{\underset{|}{M}}\cdots\cdots \overset{C{-}C}{\underset{C}{\|}} \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} \overset{\delta-}{R} & \text{-----} & \overset{\delta+}{C}{-}C \\ \vdots & & \vdots \\ \overset{\delta+}{M} & \text{-----} & \overset{\delta-}{C} \end{array}\right] \longrightarrow M{-}C{-}\underset{C}{\underset{|}{C}}{-}R \qquad (7.4)$$

Согласованные реакции характеризуются относительно низкими энергиями активации, которые в общем случае даже ниже, чем энергия диссоциации самой слабой из участвующих связей — это и является признаком согласованных разрыва и образования связи; величины энтропии активации очень малы или даже отрицательны [41]. В работе [42] были получены следующие параметры внедрения молекулы этилена в связь металл — углерод этилродия(III): энергия активации E_a = 72,0 кДж·моль$^{-1}$, ΔH^* = 69,5 кДж·моль$^{-1}$, ΔF^* = 95,0 кДж·моль$^{-1}$, ΔS^* = —81,4 Дж·моль$^{-1}$·град$^{-1}$. Экспериментальные данные относительно прочности связи металл — углерод довольно скудны; они лежат в пределах 125—380 кДж·моль$^{-1}$ (см. табл. 7.2). Прочность координационной связи родий — этилен составляет $\leqslant$ 130 кДж·моль$^{-1}$* [43]. Несмотря на то что это

* Прочность связи не следует путать с энергией вращения (разд. 7.2.1).

верхний предел, он показывает, что связи металл — алкен вовсе не так уж слабы. И наконец, раскрытие углерод-углеродной двойной связи требует 264 кДж·моль$^{-1}$. Следовательно, общая энергия активации существенно ниже, чем энергии диссоциации всех затрагиваемых связей.

Активационные параметры приведены также и для внедрения моноксида углерода в связь Мп — CH_3 [44]: E_a = 61,9 кДж·моль$^{-1}$, ΔH^* = 59,4 кДж·моль$^{-1}$, ΔF^* = 86,2 кДж·моль$^{-1}$, ΔS^* = =—88,3Дж·моль$^{-1}$·град$^{-1}$. Оба примера свидетельствуют в пользу механизма согласованной реакции. Некоторое разночтение заключается в том, происходит ли внедрение со стороны σ-связанного лиганда, или этот лиганд мигрирует к координированной молекуле субстрата

$(L_n)M(R)\cdots C{=}C$ или $(L_n)M(R)\cdots C{=}C$

По крайней мере для одного случая этот выбор подтвержден экспериментально, а именно для случая внедрения моноксида углерода [45]. Метильная группа в пентакарбонилметилмарганце карбонилируется под влиянием избытка СО; при использовании меченого ^{13}CO было показано, что в карбонилировании участвует молекула СО, находившаяся вначале в координационной сфере металла, а добавляемый СО вступает в *цис*-положение к вновь образованной ацильной группе (стереохимия продуктов реакции была исследована методом инфракрасной спектроскопии):

$CH_3Mn(CO)_5$ + ^{13}CO —Внедрение карбонила→ CH_3CO–$Mn(CO)_4(^{13}CO)$

$CH_3Mn(CO)_5$ + ^{13}CO —Миграция метила→ $(^{13}CO)Mn(CO)_4(COCH_3)$

Из одного эксперимента невозможно сделать заключение о типе механизма, поскольку оба они приводят к образованию одного и того же продукта, а именно *цис*-$CH_3COMn(^{13}CO)(CO)_4$. Однако Ноак и Кальдераццо [45], исходя из изменения стереохимии в процессе карбонилирования *цис*-$CH_3Mn(^{13}CO)(CO)_4$, сделали выбор в пользу

цис-миграции метильной группы. Только такой механизм реакции приводит к наблюдаемому соотношению 1 : 2 : 1 изомеров пентакарбонилацилмарганца (с $^{13}COCH_3$-группой; *цис*- и *транс*-соответственно).

Внедрение карбонила

1 : 3

Миграция метила

1 : 2 : 1

Для случаев внедрения этилена в связи металл — углерод, особенно в присутствии титановых катализаторов [46—48], как правило, принимают *цис*-механизм. На рис. 7.9 показана плоскость *xy* такого титанового комплекса, в котором металл связан с алкилом, координированной молекулой этилена и двумя атомами хлора (ср. также рис. 7.14); на этом рисунке выдержаны относительные размеры металла и лигандов.

Приведенное изображение подчеркивает, что вполне возможное (при нормальных колебаниях) положение метиленовой группы «на плоскости» допускает значительное перекрывание орбиталей CH_2 и алкена [47]. В общем случае можно также принять, что связи металл — углерод (равно как и металл — водород) являются полярными связями в том смысле, что атом металла несет некий положительный, а атом лиганда некий отрицательный заряды. И действительно, МО-расчет распределения зарядов в титановом комплексе [48] показал, что атом углерода в алкиле является сильно отрицательным. Напротив, молекула в целом заряжена слегка положительно, поскольку обратное донорное взаимодействие в данном случае существенной роли не играет [Ti(IV), $3d^0$, рис. 7.1]. Сказанное уже определяет сильное взаимодействие алкильного углерода с C^2-атомом этиленовой молекулы. Как только начинается миграция алкильной группы, сразу же ее σ-орбиталь начинает перекрываться с d_{xy}-орбиталью металла (ср. рис. 7.1 и 7.9). Отметим, что такое перекры-

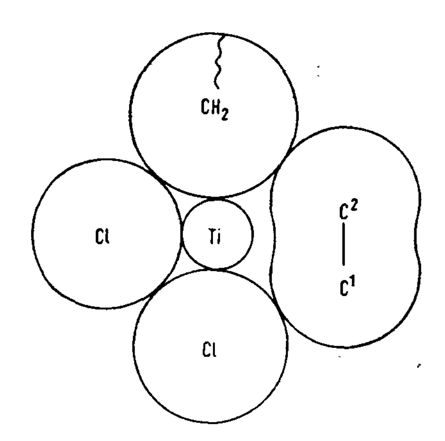


Рис. 7.9. *xy*-Плоскость титаналкильного комплекса, содержащего координационно связанный этилен в *цис*-положении к алкильному лиганду [46].

вание запрещено в октаэдрических комплексах, но становится возможным при изменении симметрии (как только алкильная группа начинает удаляться из своего положения на оси *y*). Следовательно, нет существенных потерь в энергии связывания, и соответственно практически отсутствует барьер энергии активации для акта мигрирования. Кроме того, еще и перекрывание σ-связывающей орбитали алкила с d_{xy}-орбиталью увеличивает электронную плотность на орбитали металла, а следовательно, и на антисвязывающей π*-орбитали алкена, тем самым дополнительно активируя молекулу субстрата.

Все эти общие рассуждения хотя и не являются строгим доказательством, все же делают механизм *цис*-миграции весьма вероятным и для случаев внедрения алкеновых молекул. Тем не менее следует делать выводы весьма осторожно и ограничиваться использованием термина «внедрение» для описания конечного результата, не вкладывая в него строгого понятия о механизме реакции.

Представление переходного состояния в виде уравнения (7.4) при внедрении алкена в комплексное соединение невольно поднимает вопрос об ориентации алкеновой молекулы, о которой, очевидно, судят по структуре конечного продукта. При этом часто цитируют правило Марковникова, согласно которому при присоединении молекулы H^+X^- к асимметрично замещенному алкену отрицательно заряженная частица присоединяется к ненасыщенному атому углерода, т. е. с меньшим числом атомов водорода [49].

Сначала это правило было чисто эмпирическим, однако квантовая химия и теория молекулярных орбиталей дали ему прочное теоретическое обоснование. Так, для пропилена, например (разд. 6.2.3), π-электронная плотность распределяется следующим образом:

$$\overset{0,972}{CH_3-CH}\overset{1,042}{=CH_2}$$

т. е. двойная связь в пропилене поляризована и центральный атом углерода может подвергаться атаке анионом. И следовательно, внедрение по правилу Марковникова протекает согласно современным электронным представлениям.

В общем случае, связи $M^{\delta+}$—$C^{\delta-}$ и $M^{\delta+}$—$H^{\delta-}$ являются поляризованными в смысле, рассмотренном в работе [124]. Такая поляризация как раз благоприятствует образованию переходного состояния, показанного на схеме 7.4, в котором отрицательно заряженный атом углерода (или водорода) лиганда взаимодействует с ненасыщенным атомом углерода, соседним с метильной группой, в то время как положительно заряженный металл атакует менее замещенный атом углерода при двойной связи. Внедрение по правилу Марковникова протекает, например, при координационной полимеризации пропилена на титановых и ванадиевых катализаторах [50].

Алкеновая молекула часто внедряется и противоположным образом, когда положительно заряженный металл атакует более замещенный атом углерода. Такой вариант внедрения (против правила Марковникова) наблюдали, в частности, для переходных металлов первых двух рядов VIII группы, в тех случаях, когда L_n — сильные электронодонорные лиганды [124]. Ряд типичных примеров будет приведен в следующей главе, в разд. 8.4.2. Для такого варианта реакции необходимо, чтобы металлы с высокой заселенностью d-орбиталей были способны вызвать обращение поляризации двойной связи алкена*

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ Ni \cdots\cdots C{=}C{-}C \end{array} \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} {}^{\delta-}H & \text{-----} & C^{\delta+} \\ \vdots & & \vdots \\ {}^{\delta+}Ni & \text{-----} & C^{\delta-}{-}C \end{array} \right] \longrightarrow \begin{array}{c} Ni{-}C{-}C{-}H \\ | \\ C \end{array} \qquad (7.5)$$

В приведенной гипотезе следует учитывать еще и обратное донорное взаимодействие металла с алкеном согласно модели Чатта для двойной связи металл — алкен (рис. 7.1) и несимметричную природу π-орбиталей пропилена (рис. 6.11). При координации с ме-

* Объяснением могло бы служить такое обращение поляризации M—H- или M—R-связи, которое требует сдвига двух σ-связывающих электронов к металлу; определенные условия (высокая d-электронная плотность, сильные электронодонорные лиганды) делают такой сдвиг маловероятным. Все же в комплексах с несколькими сильными электроноакцепторными лигандами (типа CO) и в сильно сольватирующих растворителях (типа воды или спирта) следует учитывать возможность обращения поляризации M—H-связи, а также и некоторых M—C-связей [124].

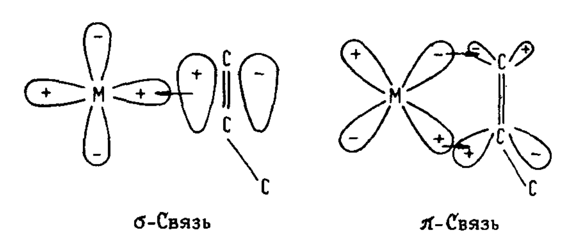


Рис. 7.10. Координация пропилена у центрального атома переходного металла.

таллом π-орбиталь алкена теряет электронную плотность при образовании σ-связи металл — алкен, в то время как π^*-орбиталь (в случае обратного донорного взаимодействия) увеличивает свою электронную плотность при образовании π-связи (рис. 7.10).

Очевидно, такой эффект стремится уравновесить поляризацию двойной связи пропилена и других несимметрично замещенных алкенов. Прочная σ-связь в комбинации с эффективным обратным донорным взаимодействием (высокая d-заселенность) может даже изменить направление поляризации.

7.4.2. Перенос β-атома водорода (β-элиминирование)

Комплексы переходных металлов с σ-связанными органическими лигандами, имеющими атом водорода у β-атома углерода, могут претерпевать разрыв C—H-связи с образованием гидрида металла. Органический лиганд уходит из комплекса вместе с концевой алкеновой группой.

$$MCH_2CH_2R \rightleftharpoons \left[\begin{array}{ccc} \overset{\delta-}{H} & \text{------} & \overset{\delta+}{C}H{-}R \\ \vdots & & \vdots \\ \overset{\delta+}{M} & \text{------} & \overset{\delta-}{C}H_2 \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{l} M{-}H \\ + CH_2{=}CHR \end{array} \qquad (7.6)$$

В координационной полимеризации, например, перенос β-атома водорода определяет молекулярную массу образующегося полимера, и если β-элиминирование происходит после двух актов роста цепи, то имеет место только димеризация алкена. Тенденция к отрыву β-атома водорода зависит как от типа металла (металлы VIII группы активнее металлов левой части периодической таблицы) и его состояния окисления [Ti(IV) > Ti(III)], так и от лигандного окружения данного металла (разд. 7.6.4).

Рассматриваемая реакция не начинается до тех пор, пока не станет доступным дополнительное место в координационной сфере

металла; это служит указанием, что в циклическом переходном состоянии атом водорода должен приблизиться к атому металла, как показано в уравнении (7.6). Таким образом, β-элиминирование является процессом обратным внедрению, схемы (7.1) и (7.4), если считать гидрид металла исходным комплексом; и действительно, такие реакции часто обратимы.

Так, в работе [51] наблюдали кинетический изотопный эффект при переносе β-атома водорода в комплексе $C_6H_{13}CH(D)CH_2Ir(CO) \times \times [P(C_6H_5)_3]_2$. Из соотношения дейтерированного и недейтерированного октенов было получено значение $k_H/k_D = 2{,}28$, характеризующее первичный кинетический H—D-изотопный эффект; сравнительно низкая величина* опять-таки хорошо согласуется с образованием циклического переходного состояния, претерпевающего одновременный разрыв и образование связи [53]. Однако в присутствии избытка алкена для переноса β-атома водорода на катализаторах на основе титана [54, 55] предлагается иной механизм. Исходя из кинетических данных (олигомеризация этилена, разд. 8.4.3), авторы приходят к выводу, что перенос β-атома водорода — процесс бимолекулярный, включающий и металлалкил и молекулу алкена. Для этого случая было предложено шестицентровое циклическое переходное состояние [54]

$$\begin{matrix} >C{=}C< \\ | \quad\;\; \\ Ti \quad H \\ | \quad\;\; | \\ CH_2CHR \end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} \overset{\delta-}{H_2C}\cdots\cdots\overset{\delta+}{CH_2} \\ \delta{+}Ti \qquad\qquad H\delta{-} \\ \underset{\delta-}{H_2C}\cdots\cdots\underset{\delta+}{CHR} \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} TiCH_2CH_3 \\ + \; CH_2{=}CHR \end{matrix} \qquad (7.7)$$

В соответствии с таким механизмом реакции нет никакого промежуточного гидрида металла, и водород непосредственно переносится к алкену, образуя алкильную группу. Взаимодействие Ti···H, естественно, полностью исключить нельзя; скорее всего, оно имеет место, и обсуждение такого механизма приведено в разд. 7.6.4. В теоретической работе [55], сравнивающей переходные состояния в уравнениях (7.6) и (7.7), считается, что поощряемый самим алкеном перенос β-атома водорода является энергетически выгодным, по крайней мере для некоторых титановых катализаторов; сказанное может быть справедливым и для других переходных металлов.

Мономолекулярная реакция по уравнению (7.6) является типичной реакцией первого порядка. В тех случаях, где это действительно экспериментально наблюдали, перенос β-атома водорода

* Теоретическое значение для k_H/k_D равно ~7 при 25° С; есть и другие (нежели циклическое переходное состояние) объяснения низких значений отношения констант [52].

оказался стадией, не определяющей скорость реакции [56]. С другой стороны, индукционные периоды и автокатализ наблюдали для β-элиминирования в металлалкилах и в отсутствие добавляемого алкена [57]; это может быть связано с медленной начальной реакцией по схеме (7.6) с постепенным увеличением участия реакции по схеме (7.7), как только появляется свободный алкен.

Для случаев, когда β-элиминирование составляет часть каталитического цикла, реакция с кинетической точки зрения является реакцией с переносом цепи, поскольку гидрид металла (7.6) или металлалкил (7.7) продолжает кинетическую цепь, взаимодействуя с новыми молекулами субстрата.

7.4.3. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование

Термин *окислительное присоединение* используют для случаев присоединения нейтральных молекул XY к комплексам переходных металлов, имеющим координационные вакансии. Формально молекула XY должна диссоциировать с восстановлением и образованием двух анионов-лигандов X^- и Y^-, а металл одновременно должен окисляться. Прототипом этого широко распространенного типа реакций явилась открытая в 1962 г. Ваской и Дилуцио [58] реакция присоединения водорода к плосковадратным иридиевым комплексам

L, CO, X, L — Ir(I) $\xrightarrow{H_2}$ H, L, H, X, L, CO — Ir(III) (7.8)

[X = Cl, Br, I; L = $P(C_6H_5)_3$]

Действительно, вновь образованные связи металл — водород представляют собой ковалентные σ-связи. Согласно принятому представлению, степень окисления переходного металла в комплексе определяется как заряд, остающийся на металле, если каждую электронную пару между металлом и лигандом отнести формально к лиганду [122]. В комплексе [в левой части уравнения (7.8)] единственной поделенной электронной парой является связь Ir — X; все остальные связи — координационного типа (оба электрона предоставляются самим лигандом). Поэтому атом иридия в данном плосковадратном комплексе имеет степень окисления, равную единице. В октаэдрическом комплексе [в правой части уравнения (7.8)] имеются уже три поделенные пары электронов: одна для связи

Ir — X и две для двух Ir — H-связей, поэтому степень окисления металла в данном случае равна трем.

Характерным для окислительного присоединения является то, что увеличение степени окисления металла сопровождается увеличением его координационного числа. Присоединение чаще всего (хотя и не исключительно) происходит к квадратным d^8-комплексам, когда два лиганда дополняют конфигурацию до 18-электронной оболочки благородного газа (разд. 7.5.1).

К молекулам XY, вступающим в окислительное присоединение, относят водород, галогены, галогеноводороды [122], а также ацилхлориды [59], ангидриды карбоновых кислот [60], разнообразные галогенорганические соединения, особенно метилиодид [61, 122].

Окислительное присоединение нейтральной молекулы к переходному металлу в сущности представляет собой активацию этой молекулы для дальнейших химических превращений. Это особенно делается понятным на примере молекулы водорода; поэтому не удивительно, что окислительное присоединение — ключевая реакция в каталитических процессах с использованием водорода, таких, как гидрирование или гидроформилирование алкенов (гл. 8 и 10).

Довольно часто (хотя и не всегда) окислительное присоединение обратимо, и термин *восстановительное элиминирование* используют для обозначения обратной реакции. А ведь в катализе часто случается так, что один из добавляемых лигандов претерпевает дальнейшие превращения, например внедрение алкена, прежде чем восстановительное элиминирование регенерирует катализатор; например, в приведенном ниже цикле (L — третичный фосфин, разд. 8.2):

L, L, Cl, L — Rh(I) ⇄ (+L) L, Cl, L — Rh(I) ⇄ (H_2) H, L, H, Cl, L — Rh(III)

↑ $-C_2H_6$ ⇅ C_2H_4 (7.9)

H, L, CH_2-CH_3, Cl, L — Rh(III) ⇄ H, L, H, Cl, L — Rh(III), >C=C<

Присоединение часто протекает стереоспецифично; в зависимости от типа металла, характера нейтральной молекулы и лигандного

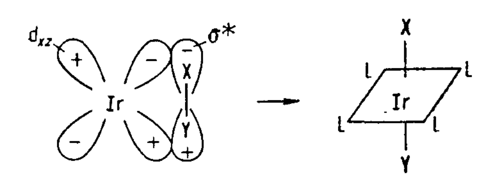


Рис. 7.11. Согласованное *транс*-присоединение молекулы XY к иридиевому центру [61].

окружения [120, 122] наблюдается образование как *цис*-, так и *транс*-изомеров. Этот факт требует решения вопроса о детальном механизме окислительного присоединения и, в частности, о том, является ли такое присоединение согласованным или ступенчатым процессом. В случае, когда молекула XY — это водород, считают, что такое присоединение — согласованный трехцентровый процесс с одновременным разрывом и образованием связи; энергетически выгодное образование двух металлгидридных связей дает свой вклад в диссоциацию связи H — H (435 кДж·моль$^{-1}$):

$$L_nM + H_2 \rightleftarrows \left[L_nM \begin{smallmatrix} \cdot\cdot H \\ \vdots \\ \cdot\cdot H \end{smallmatrix} \right] \longrightarrow L_nM \begin{smallmatrix} H \\ \\ H \end{smallmatrix} \qquad (7.10)$$

Присоединение галогеналкилов тоже, по-видимому, в большинстве случаев согласованная реакция. Для некоторых комплексов Ir(I) наблюдали, что присоединение метилиодида, в присутствии избытка ионов Cl^-, дает только $L_nIr(CH_3)I$, и никакого обмена I^- на Cl^- не происходит; оптически активный алкилбромид присоединяется с обращением конфигурации [61]. Наблюдаемые низкие энергии активации и большие отрицательные значения энтропии дополняют эту картину [62].

Можно было бы ожидать только *цис*-присоединения по такому согласованному механизму, однако, по Пирсону и Мюиру [61], возможно и *транс*-присоединение путем взаимодействия вакантных антисвязывающих σ^*-орбиталей вступающей молекулы XY с заполненными d_{xz}- или d_{yz}-орбиталями металла (рис. 7.11).

Был исследован [63] механизм восстановительного элиминирования этана из комплекса $PtX(CH_3)_3(L — L)$, где X = Cl, Br и L — L = 1,2-бис(дифенилфосфин)этан; опять-таки весьма вероятным кажется согласованный механизм реакции, поскольку значение энергии активации элиминирования этана, равное 69,0 кДж·моль$^{-1}$, меньше половины энергии связи CH_3—Pt (табл. 7.2).

$$L_nPt \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rightleftarrows \left[L_nPt \begin{smallmatrix} \cdot\cdot CH_3 \\ \vdots \\ \cdot\cdot CH_3 \end{smallmatrix} \right] \longrightarrow L_nPt + CH_3CH_3 \qquad (7.11)$$

А вот для комплексов Co(III) [122], равно как и для некоторых комплексов Pt(0) и Pd(0) [64], имеются определенные доказательства того, что при присоединении галогеналкилов основным является радикальный цепной процесс.

Склонность координационно ненасыщенных комплексов переходных металлов VIII группы вступать в реакции окислительного присоединения зависит, естественно, и от иона металла, и от лигандов, с ним связанных. Донорные лиганды способствуют окислительному присоединению; так, константа равновесия для присоединения по уравнению (7.12) равна 40 $атм^{-1}$ в случае, когда L = $P(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3$, и только 18 $атм^{-1}$, когда L = $P(C_6H_5)_3$ [65]

$$RhClL_3 + H_2 \overset{K}{\rightleftarrows} Rh(H)(H)ClL_3 \qquad (7.12)$$

Очевидно, благоприятна и высокая электронная плотность на металлическом центре и, как это указывалось недавно в работе [66], окислительное присоединение метилиодида к $Rh(CO)IL_2$, где L = $As(C_6H_5)_3$ или $Sb(C_6H_5)_3$, сильно ускоряется в присутствии иодид-ионов. Последние замещают один из нейтральных лигандов L, образуя анионный комплекс родия(I) — $[Rh(CO)I_2L]^-$, значительно более склонный к присоединению метилиодида, нежели исходный нейтральный комплекс родия.

Очень высокая реакционная способность некоторых плоскоквадратных d^8-комплексов в реакции окислительного присоединения находит свое отражение во внутримолекулярном присоединении координированных лигандов с разрывом С—Н-связей, как это будет видно из следующих двух примеров. Комплекс иридия(I) $IrCl \times [P(C_6H_5)_3]_3$ при нагревании в растворе изомеризуется, образуя октаэдрический комплекс иридия(III) [67].

$(C_6H_5)_3P$, Cl, Ir(I), $(C_6H_5)_3P$, $P(C_6H_5)_3$ ⟶ $(C_6H_5)_2P$ (с орто-фениленовым мостиком к Ir), Cl, Ir(III), H, $P(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$ (7.13)

Комплекс рутения состава $[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]_2Ru(0)$ [68] претерпевает подобное, хотя и межмолекулярное превращение, образуя димер [69] (рис. 7.12).

И наконец, следует отметить, что некоторые исследователи [33, 70] описывают перенос β-атома водорода (разд. 7.4.2) в терминах окислительного присоединения С—Н-связи к металлу, по крайней мере для плоскоквадратных d^8-комплексов:

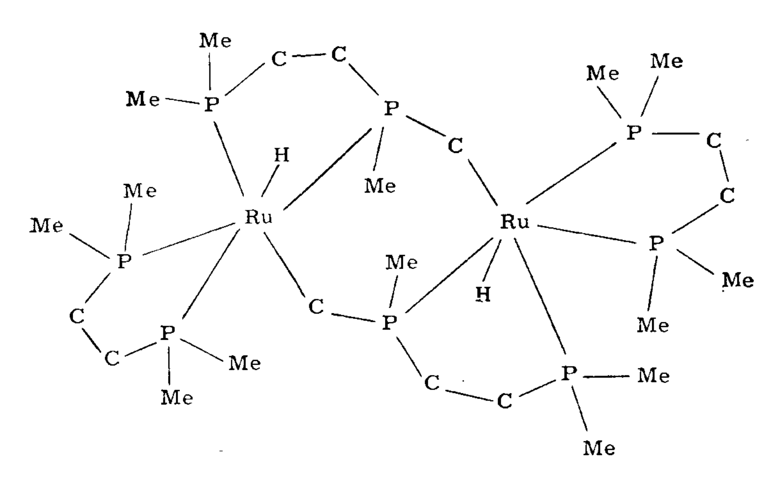


Рис. 7.12. Структура димера бис(тетраметилдифосфиноэтан)рутения. Межмолекулярное прнсоедннение С — Н-связн к атому металла [69].

$$L_nIrCH_2CH_2R \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} L_nIr & ----- & H \\ | & \diagdown & \vdots \\ H_2C & ----- & CHR \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{c} L_nIrH \\ \diagup\ \diagdown \\ H_2C \text{———} CHR \end{array}$$

$$\longrightarrow L_nIrH + CH_2{=}CHR$$

Следует, конечно, иметь в виду, что приведенный механизм вовсе не является общим, поскольку он требует две координационные вакансии для описанного выше переходного состояния.

7.4.4. Диссоциация лигандов и лигандный обмен

Каталитически активные комплексы переходных металлов образуются иногда из других комплексных соединений путем диссоциации их лиганда (что освобождает необходимое для катализа координационное место). Примером этому может служить схема [уравнение (7.9)] превращения комплекса родия $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ (катализатор гидрирования Уилкинсона) [71]. Этот комплекс теряет фосфиновый лиганд, превращаясь в активное соединение $RhClL_2$, которое, хотя и присутствует в очень низких концентрациях, действует как собственно катализатор (разд. 8.2). В аналогичном комплексе иридия $IrClL_3$ фосфиновые лиганды связаны прочнее, и этот комплекс — высокореакционноспособный катализатор в окислительном присоединении водорода и неэффективен при гидрировании главным образом по той причине, что его дигидрид в растворе остается гексакоординированным и делает невозможным присоединение алкена [72].

Другим примером важности диссоциации лигандов в каталитических процессах с комплексами переходных металлов является пентакарбонилжелезо, которое катализирует гидрирование при температуре выше 160° С. Полагают, что высокая температура необходима для удаления моноксида углерода и освобождения координационных мест для окислительного присоединения водорода и для молекулы субстрата [120].

Лиганд быстро обменивается в том случае, если он присутствует в растворе в избытке; в частности, это справедливо для фосфинов [73] и алкенов [13]. Так, комплекс (acac)$Rh(C_2H_4)_2$, где acac — бидентатный лиганд ацетилацетон, термодинамически весьма стабилен, и в отсутствие избытка этилена он не диссоциирует заметным образом до 80° С (в гликоле). Это значит, что равновесие сильно сдвинуто влево

CH₃, C—O, HC, Rh(I), C—O, CH₃

$$(CH_3)C(O)CHC(O)(CH_3)\,Rh(I)(C_2H_4)_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} (acac)Rh(C_2H_4) + C_2H_4 \qquad (7.14)$$

Однако при избытке этилена начинается очень быстрый обмен этиленовых молекул. Кинетическая лабильность комплекса была показана экспериментально при помощи спектров ПМР; при —58° С в спектре имеются два четких сигнала, соответствующих внутренним и внешним атомам водорода координированного этилена (рис. 7.3). Если к раствору добавлять этилен при —58° С, то наблюдается только один сигнал, указывающий на быстрый обмен молекул этилена даже при такой низкой температуре. Показано, что при 25° С время жизни координированного этилена менее 10^{-4} с [13]. Отсюда следует важный для процессов катализа вывод: такие субстраты, как алкены, могут входить и удаляться из активного каталитического центра многократно, прежде чем начнется собственно реакция их превращения; затем внедрение или окислительное присоединение определяет скорость процесса.

Для лигандного обмена можно предположить два крайних механизма реакции: один — диссоциативный, другой — ассоциативный. Диссоциативный обмен протекает в две стадии; первая — медленная мономолекулярная диссоциация лиганда X от металла. Она сопровождается быстрой второй стадией, по которой вновь вступающий лиганд X′ связывается с металлом:

$$L_nMX \xrightarrow{\text{медленно}} L_nM + X$$

$$L_nM + X' \xrightarrow{\text{быстро}} L_nMX' \qquad (7.15)$$

Координационное число понижается на единицу на первой, определяющей скорость процесса стадии. Для такого процесса предполагается первый порядок реакции, т. е. скорость процесса не зависит от концентрации вступающего лиганда X′

$$-\frac{d[L_nMX]}{dt} = k_1[L_nMX] \qquad (7.16)$$

Стадия, определяющая скорость реакции при ассоциативном лигандном обмене, бимолекулярна

$$L_nMX + X' \longrightarrow \left[L_nM \begin{matrix} X \\ X' \end{matrix} \right] \longrightarrow L_nMX' + X \qquad (7.17)$$

Вступающий и уходящий лиганды оба связаны с металлом в переходном состоянии, в котором координационное число металла возрастает на единицу. Скорость этого бимолекулярного процесса можно выразить следующим образом:

$$-\frac{d[L_nMX]}{dt} = k_2[L_nMX][X'] \qquad (7.18)$$

Часто невозможно установить, диссоциативным или ассоциативным является обмен лиганда*, поскольку могут быть и промежуточные ситуации, когда вступающий лиганд связан с металлом в переходном состоянии очень непрочно. По Ленгфорду и Грею [75], такую реакцию можно рассматривать как проходящую с комплексом, в котором образование связи M—X′ проходит до того, как металл «забыл» о лиганде X, т. е. прежде чем вторая координационная сфера успела отрелаксировать. Для таких случаев предлагают более сложные уравнения скорости реакции [74].

7.4.5. Внешняя нуклеофильная атака

Несмотря на то что этот процесс и менее исследован (и не так уж важен) для катализа комплексами переходных металлов, все же следует упомянуть о прямой нуклеофильной атаке сильного анионного реагента на координированные металлом алкены (в протонных растворителях):

---

* Иногда используют S_N1- и S_N2-механизмы по Ингольду, заимствованные из органической химии, вместо терминов диссоциативный и ассоциативный механизмы реакции; однако в настоящее время уже признано, что эти понятия для описания лигандного обмена неадекватны [74].

$$R^- + \begin{matrix} \diagdown\!\!\!\!\!\ \diagup \\ C \\ \| \cdots\cdots M \\ C \\ \diagup\ \diagdown \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \quad\quad \\ \text{''''}C-C\text{''''} \\ \quad\quad M \end{matrix} \qquad (7.19)$$

О возможности такой внешней атаки (т. е. без предварительной координации реагента R^- металлом) судили по стереохимии продуктов, получаемых при метоксипалладировании алкенов и при других аналогичных реакциях [76].

7.5. АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ

7.5.1. Правило восемнадцати электронов

Довольно часто исследователи наблюдают, что комплексы переходных металлов устойчивы в тех случаях, когда общее число валентных электронов комплекса равно восемнадцати (особенно если есть π-связанные лиганды). Под общим числом валентных электронов для нейтрального комплекса понимают сумму всех валентных электронов металла: по одному электрону от каждого ковалентно связанного лиганда, по два электрона от каждого координационно связанного лиганда (неподеленные пары электронов) и еще *n* электронов от каждого η^n-связанного лиганда; для ионных комплексов должен быть принят в расчет еще и общий заряд комплекса. Ниже приведены примеры устойчивых комплексных соединений, имеющих по 18 валентных электронов:

$Cr(CO)_6$; $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$; $RhH(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$; $[Co(CN)_6]^{3-}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Этот чисто экспериментальный факт часто объясняют «правилом восемнадцати электронов». Его можно интерпретировать также и в терминах теории МО для комплексов переходных металлов (гл. 6). Такого типа металлы обладают девятью валентными орбиталями [пять *nd*, одна $(n+1)s$ и три $(n+1)p$], из которых можно получить до девяти связывающих молекулярных орбиталей (при наличии подходящих лигандов). Для октаэдрического комплекса шесть молекулярных орбиталей имеют σ-симметрию и три π-симметрию (ср. рис. 6.14 и 6.15). Наиболее эффективная стабилизация достигается в том случае, если π-связывание понижает энергию t_{2g} молекулярных орбиталей (рис. 6.15) и если на каждой из девяти молекулярных орбиталей находится по два электрона.

Следует помнить, что это правило, а не закон, т. е. что набор устойчивых соединений вовсе не ограничивается только 18-электронными комплексами. Для октаэдрических комплексов с σ-связанными лигандами, например, нет выигрыша* в энергии в зависи-

* В некоторых случаях эффект Яна—Теллера усложняет эти простые рассуждения, как это уже было отмечено в разд. 5.2.

мости от наличия от одного до шести электронов на несвязывающем t_{2g}-уровне (рис. 6.14); и если разница в энергии Δ между t_{2g}- и e_g^*-уровнями невелика, то комплексы с более чем 18 электронами могут быть довольно устойчивыми. Так, гексамино- и гексакво-комплексы: $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (15 электронов; 3 на t_{2g}), $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (17 электронов; 5 на t_{2g}), $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ (17 электронов; три на t_{2g} и два на e^*_g), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (20 электронов; 6 на t_{2g} и два на e^*_g) — известны как весьма устойчивые.

Среди плоскоквадратных комплексов, у которых d_{z^2}-орбиталь металла обязательно несвязывающая (d_{xz}, d_{yz}, p_z могут в принципе участвовать в π-связывании лигандов), часто встречаются устойчивые комплексы с общим числом валентных электронов 16. Катализатор гидрирования Уилкинсона $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ подтверждает это (разд. 7.4.4).

Тем не менее комплексы с центральным атомом из переходных металлов обнаруживают отчетливую тенденцию повышать свою устойчивость посредством координации лигандов, которые доводят общее число валентных электронов до 18. Многие свойства координационных соединений переходных металлов определяются именно этой тенденцией, и в предыдущих разделах уже было приведено несколько примеров. Так, окислительное присоединение молекул XY к плоскоквадратным Ir(I)- и Rh(I)- комплексам повышает общее число валентных электронов от 16 до 18 [уравнения (7.8) и (7.12)]. Внутримолекулярное окислительное присоединение, представленное уравнением (7.13), а также образование димерного рутениевого комплекса, приведенное на рис. 7.12, являются яркими примерами. К этой серии примеров относится и соединение $Mo[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_4$, впервые полученное Чаттом с сотр. [77]. Сначала этот комплекс считали необычно стабильным, но с большим электронным дефицитом (14 электронов). Рентгеноструктурный анализ показал, однако, что один из фосфиновых лигандов связан с металлом через ароматическое кольцо, подающее шесть электронов на его π-МО (η^6-связывание) и увеличивающее тем самым общее число валентных электронов до 18 [78].

CH_3
P
CH_3
Mo
L L L

L = $P(CH_3)_2(C_6H_5)$

Сам механизм лигандного обмена зависит от числа валентных электронов довольно характерным образом. Обмен с участием 18-электронного комплекса будет проходить по диссоциативному пути.

Так, ацетильный комплекс, такой, как $CH_3COCo(CO)_4$, легко обменивает один CO-лиганд на $P(C_6H_5)_3$ [79]; в то же время скорость реакции не зависит от концентрации фосфина [см. уравнения (7.15) и (7.16)]. Схема реакции для $R = CH_3$ такова:

$$\underset{\text{18 электронов}}{RCOCo(CO)_4} \xrightarrow{-CO} \underset{\text{16 электронов}}{RCOCo(CO)_3} \xrightarrow{+P(C_6H_5)_3} \underset{\text{18 электронов}}{RCOCo(CO)_3[P(C_6H_5)_3]}$$

Реакции обмена лигандов, протекающие с комплексами, имеющими 16 и менее электронов, напротив, идут преимущественно как ассоциативные процессы с увеличением числа электронов в переходном состоянии (при условии наличия координационного места). Скорость уже упомянутого обмена этилена с комплексом (acac)Rh $(C_2H_4)_2$ (разд. 7.4.4) пропорциональна давлению этилена; это подтверждает обоснованность уравнения для скорости реакции (7.18). Полагают, что в переходном состоянии третья молекула этилена координируется с металлом

$$(acac)Rh(C_2H_4)_2 \underset{}{\overset{+C_2D_4}{\rightleftarrows}} \left[\begin{array}{c} D_2C{=}CD_2 \\ \vdots \\ (O\frown O)Rh(\|)(\|) \end{array} \right] \qquad (7.20)$$

$$\xrightarrow{-C_2H_4} (acac)Rh(C_2H_4)(C_2D_4)$$

Интересно, что подобный же комплекс η^5-$C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ не вступает в реакцию лигандного обмена с $D_2C{=}CD_2$ даже при 100°C [13]. В данном случае комплекс имеет 18 электронов, и ассоциативный механизм не реализуется; с другой стороны, равновесие диссоциации [уравнение (7.14)] слишком сдвинуто влево, чтобы обеспечить протекание диссоциативного процесса.

Для комплексов с 16 валентными электронами доступны в принципе оба пути. И действительно, для случая $Pt[P(C_6H_5)_3]_3X$ обмен фосфина на лиганд $CH_3C{\equiv}CC_6H_5$ протекает одновременно по диссоциативному и ассоциативному механизмам [80].

Эта зависимость свойств комплексов переходных металлов от общего числа валентных электронов, очевидно, должна проявляться и в каталитических процессах. Часто просто невозможно исследовать детально все эти отношения в данном конкретном каталитическом цикле, поскольку активные частицы, как правило, слишком нестойки, чтобы их можно было бы выделить и исследовать кинетически. В особо благоприятных случаях можно идентифицировать и изучить активные промежуточные продукты косвенно методами,

такими, как ЯМР-, инфракрасная или оптическая [65], или ЭПР-спектроскопия [81].

Правило восемнадцати электронов можно просто использовать как приближение при исследовании комплексов. Так, вряд ли следует ожидать высокой активности от 18-электронного комплексного соединения. И если такое соединение все же используют в качестве катализатора, то можно с уверенностью считать, что оно теряет свой лиганд до вступления в соответствующую реакцию. Более того, из многочисленных данных отчетливо следует, что промежуточные соединения с числом валентных электронов более 18 в каталитических реакциях участвуют редко, если вообще могут принимать участие. Все приведенные рассуждения могут оказаться полезными при установлении механизмов определенных реакций.

7.5.2. Образование активных частиц

Для каталитических реакций, включающих только стадии внедрения алкена и перенос β-атома водорода (таких, как изомеризация, димеризация, олигомеризация, полимеризация), активное место должно обладать одним алкильным или гидридным лигандом, а также еще иметь доступную координационную вакансию или две вакансии для 1,4-*цис*-внедрения сопряженных диенов [уравнения (7.1) и (7.3)]. Довольно часто активный катализатор получают *in situ* из комплекса переходного металла, не имеющего требуемого активного лиганда, и алкилалюминия. Такая комбинация, в частности $TiCl_4/(C_2H_5)_3Al$, и была впервые использована Циглером в качестве катализатора полимеризации этилена [82]. Эта идея явилась величайшим переворотом в катализе и принесла Циглеру Нобелевскую премию по химии за 1964 г. Сейчас уже катализатором Циглера называют любую комбинацию из соединения переходного металла и органического соединения металла III группы (растворимого или нерастворимого). Циглеровские системы могут быть получены из любых переходных металлов.

Сильными алкилирующими агентами, легко обменивающими алкильную группу на анионный лиганд при переходном металле, являются металлорганические соединения, такие, как реактивы Гриньяра или производные алкилалюминия. Последние могут оказывать еще и другое влияние на соединение переходного металла, поскольку они сами — эффективные комплексообразующие агенты. Они являются димерными, мостиковыми комплексами, находящимися в растворе в равновесии с мономерной формой

$$R_2Al(\mu\text{-}Cl)_2AlR_2 \rightleftarrows 2\ R_2AlCl \qquad (7.21)$$

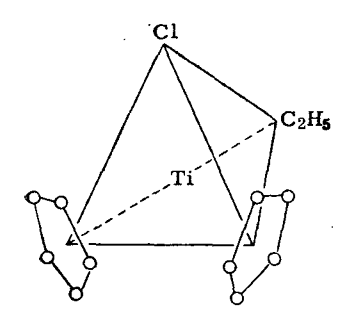


Рис. 7.13. Примерная структура бис-(циклопентадиенил)этилтитанхлорида.

Оба атома алюминия связаны двухэлектронными трехцентровыми связями; в присутствии подходящего соединения переходного металла мономерная форма совершенно аналогично образует с ним мостиковые комплексы. Так, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ реагирует с этилмагнийгалогенидом с образованием $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl$, который можно даже изолировать в виде устойчивого кристаллического вещества. Обладая σ-связью металл — углерод, это соединение вовсе не является катализатором. Как и в исходном дихлориде, титан в тетраэдре окружен четырьмя лигандами (рис. 7.13), а при такой симметрии все орбитали металла вовлечены в σ- и π-связывание с лигандами (разд. 6.3), и подходящее место для координации алкеновой молекулы просто отсутствует.

В присутствии избытка алкилалюминия сразу же проявляется его комплексообразующая способность. И очевидно стремление образовать комплекс с соединением переходного металла достаточно велико, чтобы заставить атом титана изменить свою симметрию (рис. 7.14). Подобное изменение симметрии (от квадрата к октаэдру) происходит и при окислительном присоединении (разд. 7.4.3). Далее комплексообразование идет практически мгновенно.

Приведенный на рисунке комплекс является активным катализатором полимеризации этилена [83, 84]. При изменении симметрии становится доступным одно координационное место. Конечно, «октаэдрическая структура» с одной координационной вакансией, приведенная на рис. 7.14, в определенном смысле условна (это будет рассмотрено в разд. 7.5.3), но она упрощает и графическое изображение и все рассуждения о лигандном окружении, а потому ее часто используют при описании активных мест.

Естественно, активный катализатор, приведенный на рис. 7.14, можно приготовить *in situ* из $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ и алкилалюминия без выделения промежуточного алкилтитана [83]; такой метод получения часто используют при приготовлении циглеровских катализаторов. Но в принципе при алкилировании сравнительно медленно устанавливается равновесие, и при катализе наблюдают индукционные периоды. По этой причине, особенно для кинетических иссле-

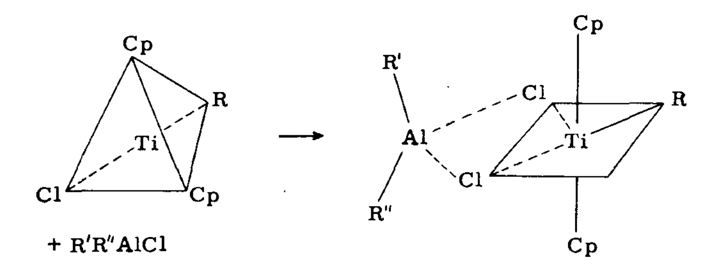


Рис. 7.14. Образование каталитически активной частицы из $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiRCl$ и R'R"AlCl [83].
R, R' — алкил; R" — алкил или хлор.

дований, предпочтительнее работать с уже алкилированным переходным металлом.

Часто металлалкилы, получаемые под действием алкилалюминия или других алкилирующих агентов, весьма нестойки и разлагаются по одному из путей, обсуждаемых в разд. 7.3. Если это происходит с внутримолекулярным переносом β-атома водорода, то получается гидрид металла. А если разложение протекает по бимолекулярному процессу, получаются частицы неактивного восстановленного металла. Его можно вновь активировать дальнейшим алкилированием, и часто такой металлалкил, содержащий металл в более низком состоянии окисления, значительно более устойчив. Приведем типичный пример циглеровской системы $Cr(acac)_3$ — $C_2H_5AlCl_2$, для которой активными частицами, получаемыми *in situ*, являются алкилхром(II) или комплекс гидрида хрома(II) [85].

Каталитические реакции, включающие окислительное присоединение малых молекул XY, напротив, наиболее часто проходят с плоскоквадратными комплексами металлов VIII группы [122]. И здесь опять же «плоскоквадратная структура» часто условна, так как один из лигандов должен уйти на определенной стадии каталитического цикла для того, чтобы сделать доступными все три координационных места: два для окислительного присоединения молекулы XY (т. е. H_2) и одно для молекулы субстрата (т. е. этилена). Выше был упомянут катализатор Уилкинсона, который в первой, равновесной стадии теряет фосфиновый лиганд L в соответствии с уравнением (7.22) еще до начала каталитического цикла [реакция (7.9)]:

$$L_3RhCl \rightleftarrows L_2RhCl + L \qquad (7.22)$$

Ингибирование реакции избытком свободного лиганда L, так же как и наличие индукционного периода, свидетельствует о том, что активная частица образуется именно путем удаления лиганда.

7.5.3. „Вакантные места" и „темплатный эффект"

В разд. 7.5.2 постоянно подчеркивалась необходимость наличия вакансии в координационной сфере металла, чтобы молекула субстрата могла координироваться металлом еще до начала реакции. На примере рис. 7.14 кажется довольно правдоподобным, что в процессе реакции происходит изменение симметрии от тетраэдрической до октаэдрической и что одно из координационных мест остается как бы свободным. Было сделано предположение [84], что пентакоординационный комплекс в правой части рис. 7.14 лучше представить в виде тригональной бипирамиды с циклопентадиенильными группами в вершинах и двумя атомами хлора и алкильной группой в экваториальной плоскости; это означало бы, что октаэдрическая структура появляется только тогда, когда шестой лиганд (этилен) приблизится к координационному центру. Недавно было рассчитано [48], что такой тригонально-бипирамидальный комплекс был бы энергетически более выгоден, чем «октаэдрический» с одной вакансией. Подобные изменения в симметрии комплексов в принципе предполагаются во всех случаях, когда появляется необходимость в свободном координационном месте. Но можно принять с самого начала и высшую симметрию — октаэдр на рис. 7.14, имея в виду возможность замещения молекулы субстрата молекулами растворителя в течение всего каталитического цикла.

В связи с проблемой «свободных» координационных мест нельзя не упомянуть так называемый *темплатный эффект*. Этот термин обозначает координацию нескольких молекул субстрата при одном и том же каталитическом центре; это требует более чем одной координационной вакансии. Хорошо известным примером является образование циклооктатетраена из ацетилена, описанное Реппе в 1948 г. Реакция идет в гомогенных условиях при 80—95° С и 20—30 атм на Ni(II)-катализаторе. Шраузер исследовал механизм этой реакции [86а] и пришел к выводу, что необходимые для синтеза четыре молекулы ацетилена координируются одновременно у никелевого центра (рис. 7.15,*а*). Блокада одного координационного места фосфиновым лигандом (P : Ni = 1, рис. 7.15,*б*) приводит к образованию бензола, в то время как наличие бидентатного лиганда *о*-фенантролина ингибирует реакцию (рис. 7.15,*в*).

Опять же трудно представить, что в отсутствие субстрата четыре координационных места остаются действительно вакантными. Либо в состав комплекса входят молекулы растворителя, либо несколько металлических центров объединяются в кластеры, либо выполняются оба эти условия.

Отметим, что для катализа соединением Pd(II) тримеризации ацетилена Мейтлисом был предложен ступенчатый механизм внедрения [86б], и в присутствии хелатирующего лиганда был выделен промежуточный продукт (диенильный палладиевый комплекс).

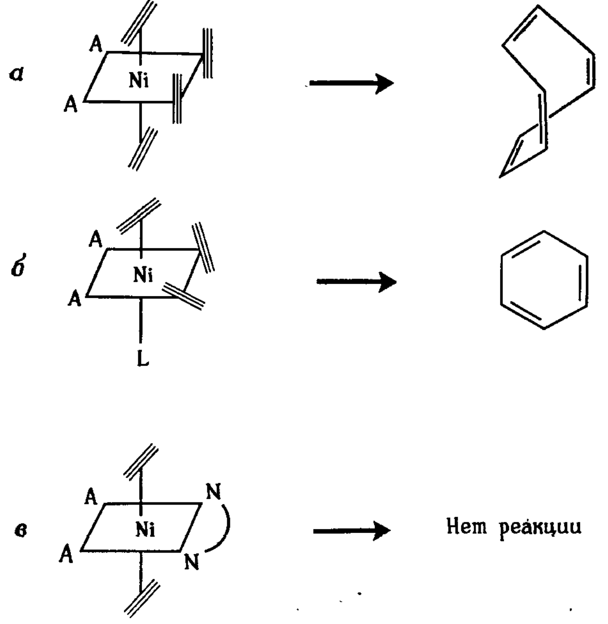


Рис. 7.15. Циклоолигомеризация ацетилена по Шраузеру [86a].
A — CN^- или анион ацетилацетоната; *а* — образование циклооктатетраена; *б* — L : $P(C_6H_5)_3$ (образование бензола); *в* — N — N: *о*-фенантролин.

7.6. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ

7.6.1. Общие положения

В предыдущих разделах данной главы лиганды, которые не были непосредственно вовлечены в каталитический акт, изображались суммарно как L_n. Теперь необходимо обсудить влияние этих лигандов на металл-углеродную и металл-алкеновую (или CO) связь, а следовательно, и на каталитическую активность. В зависимости от их электронодонорной или электроноакцепторной емкости лиганды могут менять электронную структуру всего комплекса; они могут вызывать уменьшение электронной плотности в одной части и увеличение в другой, тем самым оказывая влияние на связывание субстрата.

Представим себе сначала сильно упрощенную электростатическую картину, в которой центральный ион переходного металла заряжен положительно*. Тогда все связи между металлом и лиган-

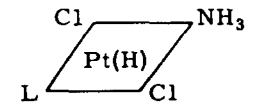
* Это действительно так, даже если комплекс имеет формально нульвалентный или отрицательно заряженный центральный атом, поскольку избыточные электроны всегда сильно делокализованы на лиганды.

дами, включая алкилы и алкены, можно считать более или менее полярными

$$M^{\delta+}—L^{\delta-}$$

Если лиганд L(*1*) теперь заместить лигандом L(*2*), который является лучшим электронодонором (т. е. который более основен или имеет более низкое сродство к электрону), чем лиганд L(*1*), то положительный заряд на металле понизится, что приведет к ослаблению связывания между металлом и другими лигандами.

Особый интерес представляет здесь вопрос об изменении прочности связей в комплексе при варьировании одного из лигандов L таким образом, чтобы электронодонорные свойства его изменялись бы постепенно. При теоретическом описании Цумдаль и Драго [87] использовали теорию МО Хюккеля для расчета заселенности перекрывания орбиталей в различных связях плоскоквадратного комплекса платины(II) — *транс*-$PtL(NH_3)Cl_2$ (L варьируется).



Заселенность перекрывания орбиталей — мера электронной плотности в общей для двух атомных орбиталей области; суммирование по всем орбиталям можно использовать для характеристики относительной прочности связи. Оказалось (табл. 7.3), что, чем более прочно связан лиганд L (т. е. чем выше заселенность перекрывания в Pt—L-связи), тем ниже электронная плотность во всех других связях, а следовательно, все эти связи слабее. Несмотря на то что этот эффект несколько более выражен для *транс*-положения, он довольно заметен и для *цис*-положений.

Лиганды NH_3 и Cl не имеют π-орбиталей для обратного донорного взаимодействия; поэтому предполагается, что электронное влия-

Таблица 7.3

Заселенность перекрывания орбиталей для комплексов *транс*-$PtL(NH_3)Cl_2$ [87]

L	Pt—L	Pt—N	Pt—Cl
H_2O	0,241	0,377	0,391
NH_3	0,322	0,322	0,383
H_2S	0,429	0,324	0,374
PH_3	0,568	0,309	0,357
H	0,607	0,307	0,364

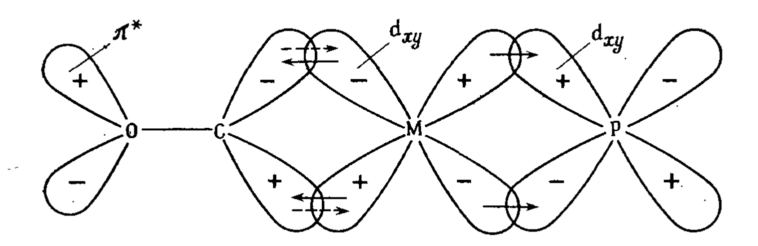


Рис. 7.16. Обратная π-связь между металлом и CO (слева) и между металлом и фосфином (справа).

π-Связь с CO ослаблена присутствием фосфина (σ-орбитали опущены).

ние лиганда L действует через систему σ-орбиталей. Качественно можно понять разницу во влиянии на *транс-* и *цис-*положения (разд. 7.6.2); считают, что все σ-связывающие орбитали ($d_{x^2-y^2}$, s, p_x или p_y) металла взаимодействуют с двумя лигандами в *транс*-положениях и только две из них ($d_{x^2-y^2}$ и s) — с *цис*-лигандами.

Для лигандов, имеющих орбитали подходящей симметрии (антисвязывающие π*-орбитали в алкенах и CO, *d*-орбитали фосфора в фосфинах и т. д.), влияние электронов π-орбиталей накладывается на действие через σ-орбитальную систему. Лиганд, который может действовать как π-акцептор, оттягивает электроны от π-связей с другими лигандами, и *d*π-орбитали металла выступают как «проводники» электронов. Сказанное иллюстрируется рис. 7.16 для комплекса металла с CO и фосфиновым лигандом.

Экспериментально выяснить влияние лиганда можно при помощи колебательной спектроскопии (инфракрасные спектры), кристаллографическим исследованием длин связей и другими методами исследования устойчивых комплексов (разд. 7.6.2), хотя далеко не всегда легко разделить σ- и π-влияния. Что касается выяснения влияния лиганда в процессе катализа, то следует иметь в виду, что активные частицы часто слишком неустойчивы, чтобы их можно было исследовать непосредственно. Кроме того, каталитические процессы характеризуются сложной последовательностью реакций, в которых активация на различных стадиях предъявляет разные требования к лигандам. Чтобы дестабилизировать M—R-связь, нужно влиять на σ-электронную систему, в то время как активация координированного субстрата (обратное π-связывание) может реализоваться преимущественно через π-электронную систему. Лиганд L часто должен продиссоциировать, чтобы освободить координационное место, и тогда важным фактором становится прочность самой связи M—L. Поэтому-то и нельзя ожидать простой зависимости между электронной структурой комплекса и его активностью в катализе. Тем не менее будет сделана попытка обсудить различные факто-

ры порознь, так как при создании эффективного катализатора очень важно запланировать заранее положительное влияние лиганда на определяющие скорость стадии каталитического цикла.

7.6.2. „*Транс*-влияние" и „*транс*-эффект"

Оба эти термина были введены для обозначения разных проявлений влияния одного лиганда на другие, а именно на лиганды в *транс*-положении.

Транс-влияние по определению Венанци с сотр. [88]—это термодинамическая концепция, описывающая ту меру, до которой лиганд ослабляет связь, находящуюся к нему в *транс*-положении, в основном состоянии комплекса. *Транс*-эффект — явление кинетическое; он отражает влияние лиганда на скорость обмена группы, находящейся к нему в *транс*-положении [89]. Очевидно, ослабление связи тоже имеет определенное значение в *транс*-эффекте; дополнительные влияния на переходное состояние и есть та причина, почему *транс*-влияние и *транс*-эффект не всегда параллельны.

Экспериментальное наблюдение *транс*-влияния возможно при помощи колебательной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и некоторых других методов [90]. Большинство экспериментальных данных указывает на то, что *транс*-влияние лиганда значительно сильнее, чем его *цис*-влияние; поэтому здесь будет рассмотрено только *транс*-влияние*.

Широко исследованными соединениями являются комплексы общего типа *транс*-$Pt(II)XClL_2$, где L — третичный фосфин. Частоту валентных колебаний связи Pt — Cl используют как меру прочности этой связи; некоторые данные для различных X приведены в табл. 7.4. Там, где это было возможно, в таблице приведены и расстояния связи Pt — Cl для родственных комплексов, полученные рентгеноструктурным анализом. Обе эти графы в таблице хорошо согласуются, обнаруживая увеличение длины Pt — Cl-связи, когда сильное *транс*-влияние понижает прочность и уменьшает энергию колебания этой связи.

По тем же данным [91] были составлены ряды лигандов по степени убывания σ-донорной силы (уменьшающееся *транс*-влияние)

σ-Донорная сила лигандов L

$$C_2H_5O^- > CH_3O^- > CH_3CH_2^- > CH_3^- > CH_2{=}CH^- > CH{\equiv}C^- > CN^- >$$
$$> OH^- > Cl^-;$$

---

* Само явление *транс*-влияния лигандов было открыто еще в 1926 г. И. И. Черняевым и опубликовано в Изв. ин-та платины АН СССР, **4**, 26(1926). Явление *цис*-влияния лигандов было открыто в 1957 г. А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным и опубликовано в ЖНХ, **2**, 106(1957). См. также обзор Ю. Н. Кукушкина, Усп. хим., **39**, 361(1970). — *Прим. перев.*

$(C_2H_5)_3P > (CH_3)_3P > (C_2H_5)_2P(C_6H_5) > (C_2H_5)P(C_6H_5)_2 > (C_6H_5)_3P$;

$H^- \simeq CH_3^- > PR_3 > Cl^- > CO$;

$(CH_3OC_6H_4O)_3P > (C_6H_5O)_3P > (ClC_6H_4O)_3P$;

$R_3P > (RO)_3P$;

$R_3P > R_3As > R_3Sb$.

Таблица 7.4

***Транс*-влияние лиганда X в *транс*-$PtXClL_2$, выражающееся в понижении частоты валентных колебаний и удлинении Pt—Cl-связи [90] (L — фосфин)**

X	ν_{Pt-Cl}, $см^{-1}$	Pt—Cl, Å
$(CH_3)_3Si$	238	—
H	269	2,42
CH_3	274	—
$P(C_2H_5)_3$	295	2,37
$P(C_6H_5)_3$	298	—
$P(OC_6H_5)_3$	316	—
NH_3[a]	321	2,33
Пиридин	336	—
Cl	340	2,30
CO	344	2,28

[a] Из *цис*-$PtCl_2(NH_3)_2$.

Некоторые авторы называют сильные электронодонорные лиганды «мягкими основаниями» и более слабые доноры — «жесткими основаниями» согласно следующим определениям [92]: мягкие основания (с донорными атомами низкой электроотрицательности) частично подают свои валентные электроны на металл, понижая его положительный заряд и делая его мягкой кислотой Льюиса; жесткие основания (с электроотрицательными донорными атомами) удерживают свои валентные электроны, тем самым сохраняя положительный заряд на металле высоким и делая его жесткой кислотой Льюиса. Отсюда можно сделать вывод, что *транс*-влияние есть результат сильного ковалентного связывания в комплексе.

Выше были рассмотрены экспериментальные доказательства *транс*-влияния, осуществляемого через σ-электронную систему. Но влияние π-связывающих лигандов на π-связи между центральным атомом металла и другими лигандами тоже можно определить экспериментально (рис. 7.16); это было сделано методом инфракрас-

ной спектроскопии. В карбонильных комплексах, например, частота валентных колебаний карбонила ν_{CO} зависит от того, какое количество электронной плотности от металла переходит на антисвязывающую π^*-орбиталь CO; чем больше это количество, тем слабее связь между углеродом и кислородом и тем ниже ν_{CO}. Если электронная плотность оттянута от π^*(CO) другим π-акцептором комплекса, в этом случае ν_{CO} увеличивается. Аналогично в качестве «диагностирующего лиганда» можно использовать моноксид азота. При исследовании комплексов типа $ML(CO)X_n$ или $ML(NO)X_n$, в которых металл M и прочие лиганды X_n постоянны, а лиганд L варьируется, оказалось, что лиганды L можно расположить в порядке убывания их π-акцепторной силы. Ниже приведены установленные в работе [91] ряды лигандов:

π-Акцепторная сила лигандов L

$$NO \sim CO > PF_3 > PCl_3 > PCl_2C_6H_5 > PCl(C_6H_5)_2 > P(C_6H_5)_3 > P(C_2H_5)_3;$$

$$PCl_2(OC_2H_5) > P(OC_6H_5)_3 > P(OC_2H_5)_3 \sim P(OCH_3)_3 > P(CH_3)_3 > P(C_2H_5)_3;$$

$$PR_3 \sim AsR_3 \sim SbR_3.$$

Следует отметить, что данные ряды условны, поскольку на частоты валентных колебаний ν_{CO} влияет и σ-связывание, а точный вклад каждого из влияний* неизвестен [93]; тем не менее указанные ряды вполне могут служить для грубой оценки. Ионы галогенов не оказывают заметного влияния на ν_{CO}. Они, по-видимому, не действуют ни как π-акцепторы, ни как π-доноры [93]. Однако замена такого лиганда (хлора на бром) может оказать существенное влияние на каталитический процесс; предполагается, что лиганды-галогены действуют через σ-электронную систему.

Кинетику *транс*-эффекта тоже широко изучали. Для большого числа комплексов общего типа *транс*-$MAX\,L_n$ [89] была измерена скорость обмена лиганда A как функция лиганда X. Большинство исследований проводили с плоскоквадратными комплексами Pt(II)

$$\textit{транс}\text{-}PtAXLL' + B \rightarrow \textit{транс}\text{-}PtBXLL' + A. \qquad (7.23)$$

Известно, что для таких обменных реакций замещение проходит без изменения стереохимии комплекса. Ниже приведены ряды лигандов X в порядке убывания *транс*-эффекта [94]:

*транс-Эффект лигандов X***

$$C_2H_4 \sim CN \sim CO \sim NO > H^- \sim PR_3 > H_3C^- > I^- > Cl^- > Br^- > py > NH_3$$

---

* И. Б. Берсукер один из первых обратил внимание на тот факт, что σ- и π-влияния в координированных лигандах всегда взаимосвязаны; см. *Берсукер И. Б.*, Электронное строение и свойства координированных соединений. — Л.: Химия, 1976. — *Прим. перев.*

** А. А. Гринберг в своей кн. «Введение в химию комплексных соединений» (Л.: Химия, 1966) дает несколько отличающийся ряд *транс*-эффекта, а именно: $CN^- \sim C_2H_4 \sim CO \sim NO > R_2S \sim R_3P \sim NO_2^- \sim I^- \sim SCN^- > Br^- > Cl^- \sim RNH_2 > NH_3 > H_2O$. — *Прим. перев.*

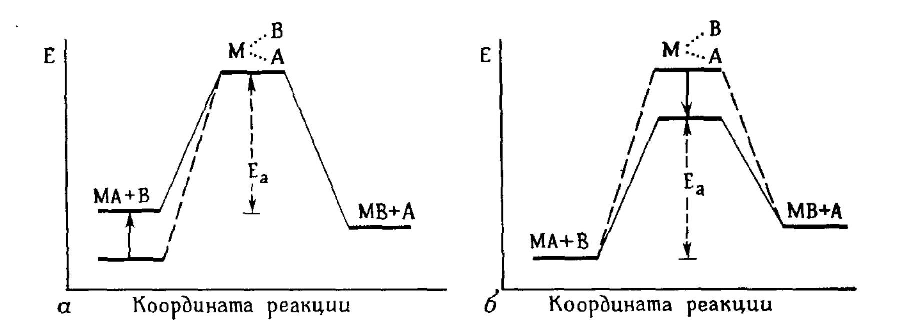


Рис. 7.17. Два пути понижения энергии активации лигандного обмена:
а — увеличение энергии основного состояния исходного комплекса благодаря *транс*-влиянию; *б* — стабилизация переходного состояния.

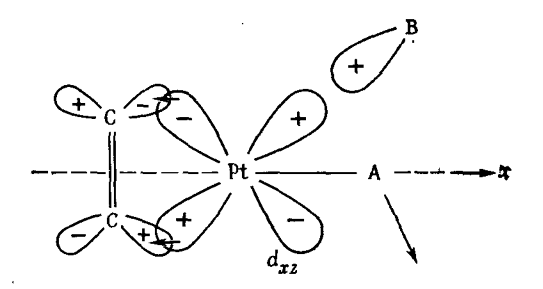


Рис. 7.18. Замещение лиганда A на лиганд B в комплексе *транс*-Pt(алкен)ALL′.
Схематическое изображение *xz*-плоскости; плоскость *xy* — плоскость квадратного комплекса.

Тот факт, что в начале ряда стоят сильные π-акцепторы, весьма примечателен. Чатт и сотр. [95] и Оргел [96] указывают, что *транс*-эффект выражается не только через ослабление *транс*-связи, но также через стабилизацию переходного состояния. Их качественную теорию, недавно подтвержденную количественными расчетами МО (Армстронг и сотр. [97]), можно кратко изложить следующим образом. Энергию активации обменной реакции можно понизить одним из двух способов (рис. 7.17): а) дестабилизацией основного состояния исходного комплекса (это может сделать лиганд с сильным *транс*-влиянием, такой, как H или CH_3); б) стабилизацией переходного состояния (это могут сделать сильные π-акцепторы).

Указанная теория предполагает, что лиганд B подходит к комплексу, как это показано на рис. 7.18 для частного случая, когда X [см. уравнение (7.23)] — сильный π-акцептор, например алкен. Благодаря образованию Pt-алкеновой π-связи $d\pi$-орбиталь d_{xz} теряет электронную плотность, тем самым обеспечивая взаимодействие с этой орбиталью электрона (электронов) входящего лиганда B. (Такое влияние возможно только в *транс*-положении к алкеновому лиганду.) Как только лиганд A покидает комплекс, лиганд B

занимает его место, образуя σ-связь с $d_{x^2-y^2}$-орбиталью; стереохимия комплекса при этом сохраняется.

Многие другие непонятные явления стереохимии стабильных комплексов переходных металлов можно объяснить при помощи *транс*-влияния и (или) *транс*-эффекта [92]. Так, диалкильные комплексы имеют тенденцию давать *цис*-структуры; сильное *транс*-влияние делает *транс*-положение невыгодным для другого сильного донора. Очевидно, выгоднее иметь ионный лиганд Cl^- в *транс*-положении к сильному ковалентному лиганду. Два гидридных лиганда или H^- и PR_3, как правило, не занимают *транс*-положения один относительно другого, по крайней мере в плоскоквадратных комплексах. В октаэдрических комплексах *транс*-эффект, по-видимому, параллелен *транс*-влиянию, и сильные π-акцепторы (например, CO), как правило, не оказывают заметного *транс*-эффекта.

7.6.3. Влияние лигандов на устойчивость связи металл—углерод и на внедрение по этой связи

Совершенно очевидно, что чрезмерная устойчивость связи металл — углерод невыгодна для каталитического процесса, включающего, например, стадию внедрения [см. уравнение (7.1)]. Связь должна быть достаточно устойчива для ее существования, но она должна быть также и достаточно реакционноспособна для участия в согласованной реакции [см. уравнение (7.4)]. Можно очень тонко регулировать реакционную способность R—M-связи (где R—алкил) путем введения лигандов со сравнительно небольшими различиями в их электронодонорных свойствах; примером этому может служить каталитическая система, приведенная на рис. 7.14. Такая и подобные ей системы были широко использованы для установления механизмов каталитических реакций в работах [83, 84], хотя с точки зрения практического применения они являются сравнительно слабыми катализаторами (для полимеризации этилена). Эти системы разлагаются термически по бимолекулярному механизму [83], давая Ti(III)-комплекс, алкан и алкен. Для конкретного случая, когда R — этил, реакцию можно представить следующим уравнением:

$$2\; R'R''Al(\mu\text{-}Cl)_2Ti(IV)(Cp)_2C_2H_5 \longrightarrow 2\; R'R''Al(\mu\text{-}Cl)_2Ti(III)(Cp)_2 + C_2H_4 + C_2H_6 \qquad (7.24)$$

Поскольку Ti(IV) диамагнитен, а Ti(III) парамагнитен ($3d^1$), скорость этого разложения можно определить измерением магнитной

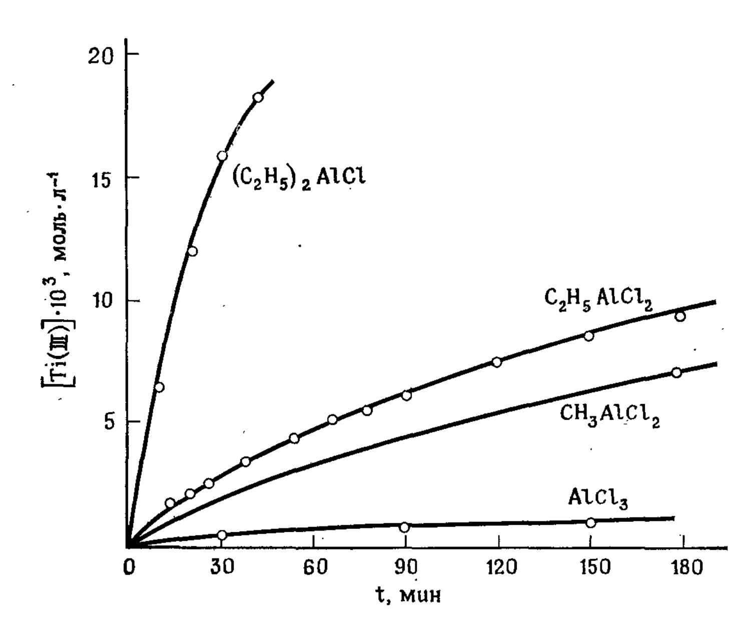


Рис. 7.19. Восстановление Ti(IV) до Ti(III) в каталитической систем $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl$—R′R″AlCl с разными соединениями алюминия.
$T = 15°C$; $[Ti(IV)]_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$; Al : Ti = 2; растворитель — толуол [84].

восприимчивости раствора как функции от времени. Магнитный момент восстановленного комплекса $\mu_{eff} = 1{,}73\ \mu_B$ [123] (см. также табл. 5.7); его концентрацию легко можно рассчитать из значения объемной восприимчивости раствора по уравнениям (5.4) и (5.7).

Несмотря на то что разрыв Ti — С-связи [уравнение (7.24)] почти определенно является согласованным процессом (разд. 7.4), его скорость зависит от прочности связи металл — углерод. Таким образом, влияние лигандов на прочность этой связи можно проследить посредством измерения скорости образования парамагнитного Ti(III)-комплекса. Варьируя лиганды R′ и R″ в каталитической системе (используя для этого соответствующие AlR_3 или $AlCl_3$) получают ряд зависимости скорости восстановления от типа лиганда [84]:

$$R'=R''=Cl < R'=CH_3;\ R''=Cl < R'=C_2H_5;\quad R''=Cl < R'=R''=C_2H_5$$

Полученная зависимость отражена на рис. 7.19. Как можно было ожидать из теоретического рассмотрения (разд. 7.6.1), чем сильнее донорные свойства R′ и R″, тем сильнее дестабилизируется Ti — С-связь. Удивительно, что такая «тонкая настройка» действует даже через промежуточные хлорные мостики.

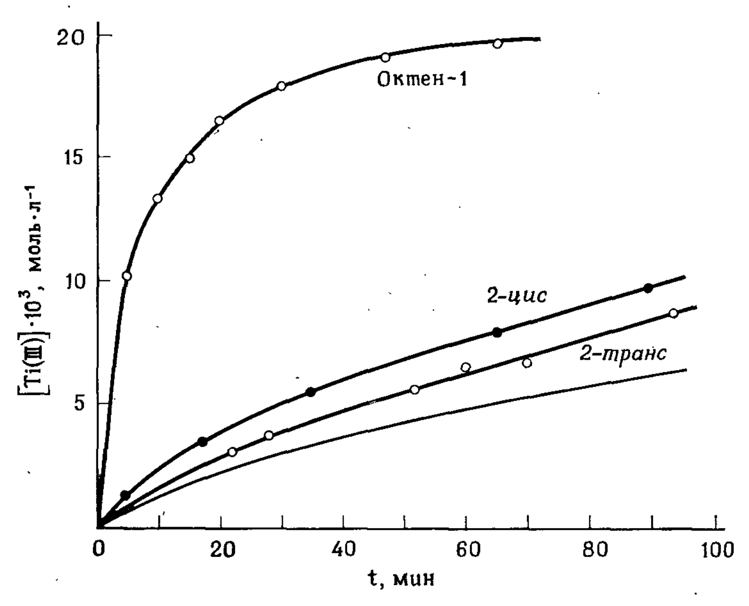


Рис. 7.20. Восстановление Ti(IV) до Ti(III) в каталитической системе $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl—(C_2H_5)AlCl_2$ в присутствии октенов.
[Ti] = [октен] = $20 \cdot 10^{-3}$ моль · $л^{-1}$; нижняя кривая — без октена [84].

Хотя, конечно, провести прямые измерения и не всегда просто, все же регулирование устойчивости М—R-связи путем варьирования лигандов имеет общее значение.

До сих пор была рассмотрена каталитическая система в отсутствие субстрата. Дополнительная дестабилизация связи металл — углерод осуществляется и самим алкеном; это и показано на рис. 7.20, где скорость восстановления Ti(IV) → Ti(III) дана в присутствии ряда алкенов. Чтобы не осложнять определение магнитной восприимчивости осаждением образующегося полимера, работа эта была выполнена с использованием неполимеризующихся алкенов. Оказалось, что скорость восстановления Ti(IV) → Ti(III) заметно возрастает в ряду

транс-Октен-2 < *цис*-Октен-2 < Октен-1.

Приведенный ряд отражает также и порядок увеличения координирующей способности алкена (см. разд. 7.2.1).

Можно сделать заключение, что алкен действует главным образом как донор по отношению к соединению Ti(IV), дестабилизируя тем самым Ti — С-связь. В данном конкретном случае такое заключение весьма правдоподобно уже потому, что металл не имеет электронов на $d\pi$-орбиталях, способных к обратному донорному взаимо-

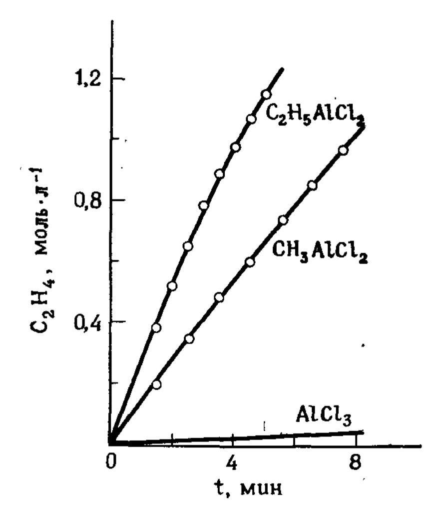


Рис. 7.21. Начальная скорость полимеризации этилена на каталитических системах $(C_5H_5)_2TiRCl—R'R''AlCl$.

$[Ti] = 20 \cdot 10^{-3}$ моль · $л^{-1}$; Al : Ti = 2; $T = 0$°С; давление этилена $9{,}46 \cdot 10^4$ Н · $м^{-2}$ (= 710 мм рт. ст.) [84].

действию по π-связи. Но и для более электрононасыщенных металлов, где обратное донорное взаимодействие имеет определенное значение, по-видимому, преобладает подача электронов от алкена к металлу по σ-связи. Так, спектральное исследование иридиевых комплексов [121] и измерение дипольных моментов платиновых комплексов [98] указывают, что этилен и другие простейшие алкены проявляют основной характер по отношению к обоим металлам*. Отметим еще раз, что в настоящее время имеются конкретные доказательства, что координированные молекулы алкенового субстрата участвуют в дестабилизации связей металл — углерод.

Теперь остается доказать экспериментально, что дестабилизация М—С-связи действительно благоприятствует каталитическому процессу. На рис. 7.21 показаны начальные скорости полимеризации (выраженные через поглощение этилена во времени) на каталитической системе $(C_5H_5)_2TiRCl$ — $R'R''AlCl$ для трех (из четырех) соединений алюминия, приведенных на рис. 7.19. Две серии опытов (восстановление и полимеризация) фактически параллельны, что указывает на безусловную важность активации М—С-связи донорными лигандами. [В присутствии $(C_2H_5)_3Al$ дезактивация катализатора при восстановлении [уравнение (7.24)] протекает слишком быстро, и полимеризация просто не происходит.]

* Конечно, сказанное нельзя распространить на все металлы; в Ni(0)-комплексах, например, обратное донорное взаимодействие играет более важную роль (см. разд. 7.2.1).

7.6.4. Влияние лигандов на перенос β-атома водорода

При полимеризации и олигомеризации алкенов молекулярная масса продукта зависит от соотношения скоростей роста цепи (т. е. внедрения алкена) и переноса водорода. Экспериментальные данные [99] подтверждают, что электроноакцепторные лиганды увеличивают относительную частоту протекания последней реакции, понижая тем самым молекулярную массу продукта. В опытах по полимеризации на титансодержащих циглеровских катализаторах было найдено, что при прочих равных условиях средняя молекулярная масса образующегося полиэтилена падает в том случае, если заменить сильные донорные лиганды (C_2H_5O-группы) в титановом компоненте на атомы хлора (табл. 7.5).

Таблица 7.5

Молекулярные массы полиэтилена, полученного на Ti—Al-системах Циглера [99]
($(C_2H_5)AlCl_2$; Al : Ti = 5; растворитель бензол; $T = 5°C$, $p_{C_2H_4} = 1$ атм)

Титановый компонент	Олигомеры[a], %	Полимеры, %
$(C_2H_5O)_4Ti$	31	69
$(C_2H_5O)_3TiCl$	56	44
$(C_2H_5O)TiCl_3$	77	23
$TiCl_4$	92	8

[a] Олигомерная фракция получена как часть продукта, растворимого в бензоле при комнатной температуре.

Увеличение положительного заряда на титане (лиганды — атомы хлора) будет обеспечивать шестицентровое переходное состояние для переноса β-атома водорода [уравнение (7.7)] благодаря более сильной поляризации связей в комплексе, включая поляризацию C_β—H-связи. Напротив, донорные лиганды понижают положительный заряд на металле, так что более благоприятным становится четырехцентровое переходное состояние [уравнение (7.4)], приводящее к внедрению мономера*.

---

*Предположение о различных переходных состояниях для этих двух реакций

$$MCH_2CH_2R + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{внедрение}} MCH_2CH_2CH_2CH_2R$$

$$MCH_2CH_2R + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{перенос } \beta\text{-атома водорода}} MCH_2CH_3 + CH_2{=}CHR$$

основано на экспериментально установленных значениях энергии активации [E_A (внедрение) > E_A (перенос β-атома водорода]; см. разд. 8.4.3.

В согласии с этой гипотезой оказались и наблюдения, что более высокое состояние окисления металла благоприятствует переносу β-атома водорода: Ti(IV)-катализаторы при сравнимых условиях дают полимеры с более низкими молекулярными массами, чем Ti(III)-соединения [99, 100]; диэтилплатина(IV) разлагается при 30° С, в то время как диэтилплатина(II) стабильна до 100°С [101].

7.6.5. Влияние лигандов на окислительное присоединение

В разд. 7.4.3 уже было упомянуто, что окислительное присоединение характерно для плоскоквадратных d^8-комплексов и что оно облегчается донорными лигандами. В табл. 7.6 приведены дополнительные примеры. Скорость окислительного присоединения метилиодида, так же как и водорода, к комплексу Васки и к его родиевому аналогу отчетливо увеличивается по мере того, как возрастают донорные свойства фосфиновых лигандов. Галогенные лиганды имеют ту же тенденцию: анион, который понижает электронную плотность на металлическом центре менее эффективно (I^-), способ-

Таблица 7.6

Влияние лиганда на окислительное присоединение:
транс-**$M(X)(CO)(PR_3)_2 + YZ \rightarrow M(X)(Y)(Z)(CO)(PR_3)_2$**

M	X	R	YZ	Относительная скорость	Литература
Rh	Cl	n-FC_6H_4	CH_3I	1,0	102а
		C_6H_5		4,6	
		n-$CH_3OC_6H_4$		37,0	
Ir	Cl	n-ClC_6H_4	CH_3I	1,0	102б
		n-$CH_3C_6H_4$		40	
		n-$CH_3OC_6H_4$		95	
Ir	Cl	n-ClC_6H_4	H_2	1,0	102б
		n-FC_6H_4		1,04	
		n-$CH_3C_6H_4$		2,3	
		n-$CH_3OC_6H_4$		2,7	
Ir	Cl	C_6H_5	H_2	1,0	102в
	Br			15	
	I			>100	

ствует значительно более высокой скорости окислительного присоединения.

$RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ диссоциирует в растворе с образованием только одного фосфинового лиганда. Комплекс $RhCl[P(C_6H_5)_3]_2$ вступает в окислительное присоединение с водородом значительно быстрее, чем комплекс, упомянутый первым [уравнение (7.9) и разд. 8.2.2]. Если равновесие диссоциации играло бы определенную роль в реакциях, приведенных в табл. 7.6, то общая скорость процесса зависела бы не только от самого окислительного присоединения, но также и от легкости диссоциации лиганда PR_3. Однако поскольку прочность связи металл — фосфин возрастает с основностью фосфина [99], то положительное влияние донорных лигандов на скорость самого окислительного присоединения остается пока невыясненным.

Все эти экспериментальные наблюдения можно понять, если учесть, что два электрона, первоначально локализованные на металле, переходят затем на молекулярные орбитали, представляющие более или менее поляризованные ковалентные связи $M^{\delta+}$ — — $H^{\delta-}$. И следовательно, переходу электронов с металла на нейтральную молекулу YZ будет благоприятствовать высокая электронная плотность на самом металлическом центре.

7.6.6. „σ—π-Равновесия" аллильных лигандов

1,4-Внедрение сопряженного диолефина в M—R-связь приводит к образованию аллильного лиганда, который стабилизуется в η^3-форме [уравнение (7.3)]. Под влиянием основных лигандов (например, фосфинов) последняя может изменяться с образованием локализованной σ-связи металл — углерод; образованию же «π-комплекса» благоприятствует наличие лигандов-акцепторов

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \end{array}$$
$$M - (\eta^3\text{-}CH\,/\,CH_2) \; \underset{\text{акцептор}}{\overset{\text{донор}}{\rightleftharpoons}} \; MCH_2CH{=}CHCH_2R \qquad (7.25)$$

В процессе олигомеризации и полимеризации бутадиена (гл. 9) мономер, координированный с металлическим центром, сам осуществляет донорную функцию, активируя тем самым растущую цепь и изменяя ее конфигурацию от π до σ. Убедительный пример влияния лиганда на форму аллильной группы обсуждался уже в связи с рис. 7.8, где π → σ → π-переход наблюдали как следствие *транс*-влияния донорного лиганда (фосфина).

7.6.7. Пространственные эффекты

До сих пор не обсуждалась роль пространственного влияния лигандов. А этот вопрос особенно важен, когда имеются третичные фосфиновые лиганды; для $P(CH_3)_3$ и $P($*трет*-$C_4H_9)_3$, например, отчетливо заметны различия в объеме лиганда. Наиболее интересные свойства комплексов переходных металлов, содержащих один или более фосфиновых лигандов, изменяются параллельно электронному влиянию фосфина до тех пор, пока эти лиганды имеют сравнимые объемы. Так, скорость окислительного присоединения малых молекул к Rh(I)- и Ir(I)-комплексам, содержащим *п*-замещенные *трет*-арилфосфины, в общем случае возрастает с основностью фосфина (табл. 7.6). Но громоздкие лиганды могут полностью нарушить этот порядок, отчасти вследствие неустойчивости активных частиц, отчасти из-за пространственных затруднений для координации субстрата. Толман [103] построил конусную модель для комплексов типа MPR_3 для того, чтобы получить некую меру пространственных затруднений, создаваемых фосфиновыми лигандами.

Рассмотрим конус с вершиной в металлическом центре; позволим PR_3 лиганду свободно вращаться вокруг М—Р-оси. Конусный угол и будет мерой пространственного влияния данного лиганда. Конечно, к абсолютному значению конусного угла нельзя относиться слишком серьезно (особенно потому что для всех фосфинов использовали одно и то же М—Р-расстояние), но все же эта модель довольно информативна для сравнения различных лигандов. Ниже приведены конусные углы для нескольких лигандов: $P(CH_3)_3$ 118°, $P(C_2H_5)_3$ 132°, $P(C_6H_5)_3$ 145°, $P($*изо*-$C_3H_7)_3$ 160°, $P($*трет*-$C_4H_9)_3$ 182°, $P($*о*-$CH_3C_6H_4)_3$ 194°.

Громоздкие лиганды влияют еще на каталитический процесс из-за образования жесткой рамки (матрицы), которая ограничивает направление координации, а следовательно, и вступление молекулы субстрата. Этим именно путем можно достигнуть заметной селективности в отношении образования одного (из нескольких возможных) продукта реакции. В качестве такого примера рассмотрим димеризацию пропилена на Ni- или Pd-катализаторах Циглера. Несмотря на то что в большинстве случаев в продуктах реакции содержатся различные смеси трех изомерных димеров (линейные гексены, метилпентены, диметилбутены), высокоселективный выход диметилбутенов или линейных гексенов можно получить, используя замещенные фосфины и другие пространственно объемные лиганды (разд. 8.4.2).

Матричный эффект лигандов можно даже использовать для синтеза оптически активных соединений. Один из наиболее известных примеров — это синтез лекарственного соединения L-Допа по Кноулесу и сотр. [104]. Автором удалось прогидрировать α,β-ненасыщенную N-ацилированную α-аминокислоту стереоспецифически

и получить L-форму (80—90% оптической чистоты) продукта гидрирования, являющегося промежуточным продуктом в синтезе L-Допа. Катализатором в этом случае служил Rh(I)-комплекс с лигандом 1,5-гексадиеном и двумя хиральными фосфиновыми лигандами. Авторы сумели показать, что независимо от пространственной матрицы хиральных фосфиновых лигандов водородная связь между амидной группой и кислородом метоксильной группы ответственна за стереоселективную координацию и последующее гидрирование субстрата

$$\text{HO}-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}C(COOH)(NHCOR) \xrightarrow[\text{Катализатор}]{H_2} \text{HO}-C_6H_3(OCH_3)-CH_2-C^*H(COOH)(NHCOR) \longrightarrow \text{L-Допа}$$

(80 - 90% оптической чистоты)

Катализатор: $[L_2Rh(\text{1,5-гексадиен})]^+ BF_4^-$ L: $C_6H_{11}-P(CH_3)-C_6H_4(OCH_3)$

И наконец, само направление каталитической реакции можно изменить путем блокирования координационных мест. Циклоолигомеризация ацетилена, упомянутая в разд. 7.5.3 (рис. 7.15),— типичный пример пространственного эффекта рассматриваемого типа.

7.6.8. Макромолекулярные лиганды

В гомогенном катализе есть свои ограничения, связанные с загрязнением продукта и потерей катализатора, поскольку низкомолекулярные продукты реакции нелегко отделить от низкомолекулярного же катализатора. Для гетерогенизации растворимых катализаторов их закрепляют на нерастворимых полимерах или органических подложках [105]. Есть сообщение о фиксации каталитических центров и на растворимых полимерах [106]*. Наиболее распространенным методом закрепления металла на полимере является хлорметилирование, например полистирола, и последующее взаимодействие с калийдифенилфосфидом. Затем на полимер-

* О фиксации каталитических центров на гелеобразных полимерах впервые сообщили В. А. Кабанов и сотр., ДАН СССР, 225, № 6, 1377 (1975). — *Прим. перев.*

ном фосфиновом лиганде фиксируют металлсодержащее соединение; выделение растворимых макромолекулярных катализаторов достигается путем фильтрования через мембрану или осаждением.

Указанные методы весьма современны; получаемые по ним катализаторы совмещают преимущества гомогенных (высокая активность, мягкие условия реакции, высокая селективность) с преимуществами гетерогенных катализаторов (легкость регенерации)*. Есть сообщения и о некоторых их недостатках. В набухших сшитых полимерах ограничением скорости реакции может послужить диффузия субстрата к активным местам. На стеклянных или керамических поверхностях взаимодействие частиц переходного металла с поверхностью приводило к ухудшению активности катализатора по сравнению с гомогенными аналогами. В целом активность макромолекулярных катализаторов должна быть ниже, а кроме того, должна еще и уменьшаться при повторном использовании. Если в будущем не удастся преодолеть указанные недостатки, то отделение металла от подложки для восстановления активности может оказаться дороже, чем нынешняя регенерация его из гомогенных растворов**.

7.6.9. Влияние растворителя

Влияние растворителя на гомогенный катализ еще недостаточно изучено; во многих случаях выбор растворителя лимитируется растворимостью катализатора и субстрата. Сообщалось, что реакции с высокополярными переходными состояниями можно промотировать полярными растворителями [107]. Определенные плоскоквадратные комплексы, по-видимому, становятся активными только тогда, когда молекула хорошо координирующегося растворителя занимает одно из аксиальных положений (разд. 8.2.3 и 11.2). Образование активных центров в катализаторах Циглера тоже зависит от растворителя, и в этом смысле метиленхлорид и ароматические растворители лучше, чем ациклические углеводороды [108, 109]. И наконец, молекулы растворителя могут образовать координационно ненасыщенные (14 или 16 электронов) промежуточные продукты в каталитическом цикле, как это описано уравнением (7.9) (см. также разд. 7.5.3).

---

* Здесь необходимо указать на многочисленные работы Ю. И. Ермакова с сотр.; см., например, Catalysis Rev., **13**(1), 77(1976). — *Прим. перев.*

** Недавно появился обзор: Manecke G., Storck, W., Angew. Chem., **90**, 691 (1978), в котором рассмотрена активность полимерных комплексных катализаторов по сравнению с их мономерными аналогами. — *Прим. перев.*

7.7. КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ, ЗАПРЕЩЕННЫХ ПО СИММЕТРИИ

В середине 60-х гг. несколько авторов почти одновременно распространили теорию молекулярных орбиталей на описание реакционной способности химических соединений [110—113]. В частности, были разработаны правила для согласованных реакций (одновременный разрыв и образование связи) для предсказания, пойдет или не пойдет определенная реакция данного типа; пойдет ли она термически или фотохимически; «разрешена» она (будет ли она проходить с разумной энергией активации) или «запрещена» (энергия активации чрезмерно велика). Все эти правила основаны на аргументах симметрии молекулярных орбиталей реакционных партнеров и продукта реакции. Эти правила нашли широкое применение в органической химии и в наиболее распространенной форме известны как правила Вудворда—Гоффмана.

Реакции, запрещенные по симметрии, редко наблюдаются в органической химии. Однако заслуживает внимания тот факт, что комплексы переходных металлов могут эффективно катализировать некоторые запрещенные реакции. Интерпретация этого явления довольно противоречива [114—117, 122]. Хотя обсуждение различных точек зрения по этому вопросу и остается за рамками данной книги, все же для стимуляции дальнейшей работы с литературой в краткой форме изложим некоторые идеи Пирсона [116].

Как и в других случаях использования правил симметрии, в основе лежит теория молекулярных орбиталей; химическую реакцию рассматривают как некое возмущение в системе реагентов. Используя квантовомеханический метод теории возмущений второго порядка, а также теорию групп, правила симметрии обычно устанавливают самым строгим путем; в данной книге заключения делаются в наиболее простой и наглядной форме.

В ходе согласованного процесса определенные молекулярные орбитали должны освобождаться (разрыв связи), а другие заполняться (образование новой связи). Наиболее важным в этих процессах является поток электронов с высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) одного реакционного партнера на низшую незанятую молекулярную орбиталь (LUMO) другого партнера. Перехода электронов между двумя молекулярными орбиталями не происходит, если эти орбитали не отвечают определенным требованиям симметрии. Для бимолекулярной реакции эти правила заключаются в том, что две орбитали должны иметь общее перекрывание (разд. 6.1.1). Другие требования основаны скорее на химических, чем на квантовомеханических аргументах: HOMO должна предоставить электроны для разрываемой, а LUMO — для образующейся в процессе реакции связи. Для иллюстрации этих принципов рассмотрим реакцию водорода с этиленом, в которой

сталкиваются две молекулы, образуя четырехцентровое переходное состояние

$$\begin{array}{ccc} H\text{-}\text{-}\text{-}\text{-}\text{-}\text{-}H & & \\ \vdots \quad\quad \vdots & & \\ H\text{–}C\text{=}\text{=}\text{=}C\text{–}H & \not\longrightarrow & H_3C\text{–}CH_3 \\ H \quad\quad H & & \end{array} \qquad (7.26)$$

Здесь HOMO — это связывающие σ-орбиталь водорода и π-орбиталь этилена; LUMO — σ^*- и π^*-орбитали. Однако ни σ- и π^*-, ни π- и σ^*-орбитали не имеют чистого перекрывания (рис. 7.22, см. также рис. 6.3); следовательно, реакция «запрещена по симметрии».

Легко увидеть, что четырехцентровые согласованные реакции двухатомных или псевдодвухатомных молекул (H_2, O_2, N_2, CO, C_2H_4 и т. д.) вообще являются запрещенными. Тем не менее многие важные каталитические реакции проходят именно с такими молекулами, и роль катализатора здесь — обойти запреты симметрии.

Ключевую роль, возможно, играет в этих случаях координационная связь металл—лиганд. Рассмотрим случай связи металл—алкен (рис. 7.1). Если обратное донорное взаимодействие сдвинет электронную плотность на π^*-орбиталь алкена, последняя становится (частично) HOMO; теперь она имеет нужную симметрию для взаимодействия с LUMO молекулы водорода (рис. 7.23). Аналогичные рассуждения можно провести и для связывающей π-орбитали алкена, которая теряет электронную плотность на образование σ-связи металл—алкен и может принимать (частично) поток электронов с $\sigma(H_2)$-орбитали на π(алкен)-орбиталь. Для переходных металлов можно описать все эти сдвиги как обмен электронов (для одних случаев — неправильный, для других — правильный согласно симметрии) через систему d-орбиталей.

Четырехцентровая реакция [уравнение (7.26)] может стать разрешенной по симметрии под влиянием переходного металла. Каталитическое гидрирование алкенов вовсе не такое простое, как здесь описано, и проходит через серию согласованных реакций, где каждая ограничена правилами симметрии. Так, в конкретном случае гидрирования, показанного уравнением (7.9), последовательными реакциями являются: окислительное присоединение молекулярного водорода, внедрение координированного алкена в одну из связей металл—водород и, наконец, восстановительное элиминирование алкана. Такие же ступенчатые механизмы предложены и для некоторых других каталитических, запрещенных по симметрии реакций [115, 122].

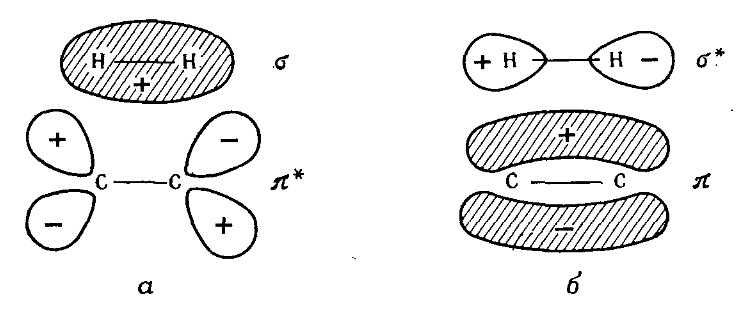


Рис. 7.22. НОМО и LUMO этилена и молекулы водорода:
а — подача электронов от H_2 к C_2H_4 или *б* — от C_2H_4 к H_2 запрещена по правилам **симметрии**.

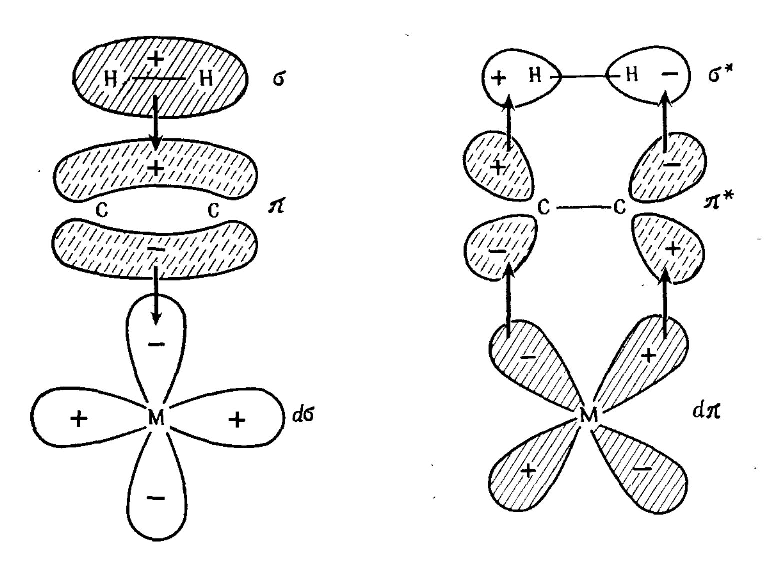


Рис. 7.23. Согласованное присоединение H_2 к алкену под влиянием металла.
Штриховка сплошными лнниямн — орбиталь заселена; прерывистая штриховка — орбиталь частично заселена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berzelius J. J.*, Jahresber. Chem., **15**, 237 (1836).
2. *Roelen O.*, Angew. Chem., **60**, 62 (1948).
3. *Dewar M. J. S.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **18**, С 17 (1951).
4. *Chatt J.*, *Duncanson L. A.*, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
5. *Bartell L. S.*, *Roth E. A.*, *Hollowell C. D.*, *Kuchitsu K.*, *Young J. E.*, J. Chem. Phys., **42**, 2683 (1965).
6. *Muir K. W.*, *Ibers J. A.*, J. Organometal. Chem., **18**, 175 (1969).
7. *Bekoe D. A.*, *Trueblood K. N.*, Z. Kristallogr., **113**, 1 (1960).

8. *Love R. A., Koetzle T. F., Williams G. J. B., Andrews L. C., Bau R.*, Inorg. Chem., **14**, 2653 (1975).
9. *Cheng P. T., Cook C. D., Koo C. H., Nyburg S. C., Shiomi M. T.*, Acta Crystallogr., B **27**, 1904 (1971).
10. *Bombieri G., Forsellini E., Panattoni C., Graziani R., Bandoli G.*, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 1313.
11. *McGinnety J. A., Ibers J. A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1968**, 235.
12. *Allen H. C., Plyler E. K.*, J. Chem. Phys., **31**, 1062 (1959).
13. *Cramer R.*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 217 (1964).
14. *Johnson B. F. G., Segal J. A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 1312.
15. *Cramer R., Kline J. B., Roberts J. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 2519 (1969); *Ashley-Smith J., Douek Z., Johnson B. F. G., Louis J.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 128.
16. *Henry P. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1595 (1966).
17. *Tolman C. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 2780 (1974).
18. *Cramer R.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4621 (1967).
19. *Vrieze K.*, Fluxional Allyl Complexes, in: Jackman L. M., Cotton F. A. (Eds.), Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academ. Press, 1975.
20. *Clarke H. L.*, J. Organometal. Chem., **80**, 155, 369 (1974).
21. *Cotton F. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 6230 (1968).
22. *van Leeuven P. W. N. M., Praat A. P.*, J. Organometal. Chem., **21**, 501 (1970).
23. *Brown D. A., Owens A.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 675 (1971).
24. *McClellan W. R., Hoehn H. H., Cripps H. N., Muetterties E. L., Howk B. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1601 (1961).
25. *Cotton F. A., Faller J. W., Musco A.*, Inorg. Chem., **6**, 179 (1967).
26. *Hughes R. P., Powell J.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 7723 (1972).
27. *Oslinger M., Powell J.*, Can. J. Chem., **51**, 274 (1973).
28. *Тельной В. И., Рабинович И. Б., Тихонов В. Д., Латяева В. И., Вышинская, Л. И., Разуваев Г. А.*, ДАН СССР, **174** 1374 (1967).
29. *Lalage D., Brown S., Connor J. A., Skinner H. A.*, J. Organometal. Chem., **81**, 403 (1974).
30. *Ashcroft S. J., Mortimer C. T.*, J. Chem. Soc., A, **1967**, 930.
31. *Egger K. W.*, J. Organometal. Chem., **24**, 501 (1970).
32. *Whitesides G. M., Stedronski E. R., Casey C. P., San Fillipo J.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1426 (1970).
33. *Braterman P. S., Cross R. J.*, Chem Soc. Rev., **2**, 271 (1973).
34. *Baird M. C.*, J. Organometal. Chem., **64**, 289 (1974).
35. *Collier M. R., Lappert M. F., Truelock M. M.*, J. Organometal. Chem., **25**, C 36 (1970); *Collier M. R., Lappert M. F., Pearce R.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1973**, 445.
36. *Yagupsky* G., *Mowat W., Shortland A., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1970**, 1369; *Mowat W., Shortland A., Yagupsky G., Hill N. J., Yagupsky G., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1972**, 533.
37. *Calderazzo F.*, Pure Appl. Chem., **33**, 453 (1973).
38. *Thomas K., Osborn J. A., Powell A. R., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 1801.
39. *Fischer E. O., Maasböl A.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **3**, 580, (1964).
40. а) *Cotton F. A., Lukehart C. M.*, Progr. Inorg. Chem., **16**, 487 (1972); б) *Cardin D. J., Cetinkaya B., Lappert M. F.*, Chem. Rev., **72**, 545 (1972).
41. *O'Neal H. E., Benson S. W.*, J. Phys. Chem., **71**, 2903 (1967).
42. *Cramer R.*, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 4717 (1965).
43. *Cramer R.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 5681 (1972).
44. *Calderazzo F., Cotton F. A.*, Inorg. Chem., **1**, 30 (1962).
45. *Noack K., Calderazzo F.*, J. Organometal. Chem., **10**, 101 (1967).
46. *Cossee P.*, J. Catal., **3**, 80 (1964).
47. *Cossee P.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **85**, 1151 (1966).

48. *Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1972**, 1972.
49. *Markownikoff V. W.*, Compt. Rend., **81**, 668 (1875).
50. *Longi P., Mazzanti G., Roggero A., Lachi A. M.*, Makromol. Chem., **61**, 63 (1963).
51. *Evans J., Schwartz J., Urquhart P. W.*, J. Organometal. Chem., **81**, C 37 (1974).
52. *Westheimer F. H.*, Chem. Rev., **61**, 265 (1961).
53. *Egger K. W.*, J. Chem. Kinet., **1**, 459 (1969).
54. *Henrici-Olive G., Olive S.*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edit. **12**, 39 (1974).
55. *Novaro O., Chow S., Magnouat P.*, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edit., **13**, 761 (1975); J. Catal. **41**, 91 (1976).
56. *Whitesides G. M., Gaasch J. F., Stedronsky E. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 5258 (1972).
57. *Kochi J. K.*, Accounts Chem. Res., **7**, 351 (1974).
58. *Vaska L., DiLuzio J. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 679 (1962).
59. *Kubota M., Blake D. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1368 (1971).
60. *Blake D. M., Shields S., Wyman L.*, Inorg. Chem., **13**, 1595 (1914).
61. *Pearson R. G., Muir W. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 5519 (1970).
62. *Miller E. M., Shaw B. L.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 480.
63. *Brown M. P., Puddephatt R. J., Upton C. E. E.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 2457.
64. *Kramer A. V., Labinger J. A., Bradley J. S., Osborn J. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 7145 (1974).
65. *Tolman C. A., Meakin P. Z., Lindner D. L., Jesson J. P.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 2762 (1974).
66. *Forster D.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 951 (1975).
67. *Bennett M. A., Milner D. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6983 (1969).
68. *Chatt J., Davidson J. M.*, J. Chem. Soc., **1965**, 843.
69. *Cotton F. A., Frenz B. A., Hunter D. L.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1974**, 755.
70. *Evans J., Schwartz J., Urquhart P. W.*, J. Organometal. Chem., **81**, C 37(1974).
71. *Jardine F. H., Osborn J. A., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A., **1967**, 1574.
72. *Bennett M. A., Milner D. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6983 (1969).
73. *Adlard M. W., Socrates G.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 17.
74. *Swaddle T. W.*, Coord. Chem. Rev., **14**, 217 (1974).
75. *Langford C. H., Gray H. B.*, Ligand Substitution Dynamics, W. A. Benjamin, New York, 1965.
76. *Stille J. K., James D. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 674 (1975); *Stille J. K., James D. E., Hines L. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 5062 (1973).
77. *Chatt J., Wedd A. G.*, J. Organometal. Chem., **27**, C 15 (1971).
78. *Mason R., Thomas K. M., Heath G. A.*, J. Organometal. Chem. **90**, 195 (1975).
79. *Heck R. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 657 (1963).
80. *Halpern J., Weil T. A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1973**, 631.
81. *Elson I. H., Kochi J. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1264 (1975).
82. *Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H.*, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
83. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, 790 (1967).
84. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Advan. Polym. Sci., **6**, 421 (1969).
85. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **10**, 776 (1971).
86. а) *Schrauzer G. N., Eichler S.*, Chem. Ber., **95**, 550 (1962); б) *Mann B. E., Bailey P. M., Maitlis P. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1275 (1975).
87. *Zumdahl S. S., Drago R. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 6669 (1968).
88. *Pidcock A., Richards R. E., Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., A, **1966**, 1707; *Venanzi L. M.*, Chem. Brit., **1968**, 162.
89. *Basolo F., Pearson R. G.*, Progr. Inorg. Chem., **4**, 381 (1962).
90. *Appleton T. G., Clark H. C., Manzer L. E.*, Coord. Chem. Rev., **10**, 335(1973).

91. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **10**, 105 (1971).
92. *Pearson R. G.*, Inorg. Chem., **12**, 712 (1973).
93. *Tolman C. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 2953 (1970).
94. *Vanquickenborne L. G.*, *Vranckx J.*, *Görller-Walrand C.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 4121 (1974).
95. *Chatt J.*, *Duncanson L. A.*, *Venanzi L. M.*, J. Chem. Soc., **4**, 4456 (1955).
96. *Orgel L. E.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 137 (1956).
97. *Armstrong D. R.*, *Fortune R.*, *Perkins P. G.*, Inorg. Chim. Acta, **9**, 9 (1974).
98. *Muhs M. A.*, *Weiss F. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 4697 (1962).
99. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, Advan. Polym. Sci., **15**, 1 (1974).
100. *Schindler A.*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edit., **4**, 193 (1966).
101. *Brown M. P.*, *Puddephatt R. J.*, *Upton C. E. E.*, *Lawington S. W.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 1613.
102. а) *Douek I. C.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 2604; б) *Ugo R.*, *Pasini A.*, *Fusi A.*, *Cenini S.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 7364 (1972); в) *Halpern J.*, *Chock P. B.*, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3511 (1966).
103. *Tolman C. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 2956 (1970).
104. *Knowles W. S.*, *Sabacky M. J.*, *Vineyard B. D.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 10; Chem. Tech., **2**, 590 (1972).
105. *Pittman C. U.*, *Smith L. R.*, *Hanes R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1742 (1975).
106. *Bayer E.*, *Schurig V.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **14**, 493 (1975).
107. *Hyde E. M.*, *Shaw B. L.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1975**, 765.
108. *Bestian H.*, *Clauss K.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **2**, 704 (1963).
109. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, J. Organometal. Chem., **35**, 381 (1972).
110. *Woodward R. B.*, *Hoffman R.*, J. Amer. Chem. Soc., 87, 395 (1965); *Woodward R. B.*, *Hoffmann R.*, Angew. Chem. Internat. Edit., 8, 781 (1969).
111. *Longuet-Higgins H. C.*, *Abrahamson E. W.*, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2045 (1965).
112. *Fukui K.*, Tetrahedron Lett., **1965**, 2009; *Fukui K.*, *Inagaki S.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 4445 (1975).
113. *Dewar M. J. S.*, Tetrahedron, Suppl. 8, Part 1, 75 (1966); The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1969.
114. *Pettit R.*, *Sugahara H.*, *Wristers J.*, *Merk W.*, Disc. Faraday Soc., **47**, 71 (1969).
115. *Katz T. J.*, *Cerefice S. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6519 (1969).
116. *Pearson R. G.*, Accounts Chem. Res., **4**, 152 (1970).
117. *Mango F. D.*, Topics in Current Chem., **45**, 39 (1974).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

118. *King R. B.*, Transition Metal Compounds, in: Eisch J. E., King R. B., Eds., Organometallic Syntheses Vol. 1, Academic Press, 1965.
119. *Davidson P. J.*, *Lappert M. F.*, *Pearce R.*, Metal σ-Hydrocarbonyls, Chem. Rev., **76**, 219 (1976).
120. *Colman J. P.*, Patterns of Organometallic Reactions Related to Homogeneous Catalysis, Accounts Chem. Res., **1**, 136 (1968).
121. *Vaska L.*, Reversible Activation of Covalent Molecules by Transition Metal Complexes, Accounts Chem. Res., **1**, 335 (1968).
122. *Halpern J.*, Oxidative-Addition Reactions of Transition Metal Complexes, Accounts Chem. Res., **3**, 386 (1970).
123. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, The Active Species in Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts for the Polymerization of Ethylene, Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, 790 (1967).
124. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, Olefin Insertion in Transition Metal Catalysis, Topics Curr. Chem., **67**, 1 (1976).
125. *Кукушкин Ю. Н.*, *Бобоходжаев Р. И.*, Закономерность *транс*-влияния Черняева И. И. — М.: Наука, 1977.
126. *Бончев П. Р.* Комплексообразование и каталитическая активность. — М.: Мир, 1975.

8. Реакции алкенов

С данной главы начинается обсуждение отдельных реакций, катализируемых растворимыми комплексами переходных металлов. Прежде всего следует рассмотреть центральный атом металла и механизмы процессов, протекающих в его координационной сфере. Но все же правильнее распределить весь материал главы на разделы по типу субстрата, чем по типу металла; это позволит свести к минимуму возможные повторения.

Приводимые в данной главе примеры, естественно, необходимо было как-то ограничить. Они были отобраны так, чтобы проиллюстрировать особенности механизмов каталитических реакций, рассматриваемых каждая в своем разделе. Однако это было сделано не так уж четко: если для данной реакции какой-то переходный металл является катализатором, то в этом же разделе будут рассмотрены и комплексы с другими металлами (возможно, даже с другим лигандным окружением и (или) валентностью), также пригодные для данной реакции. Для более широкого ознакомления с этим вопросом читателю следует обратиться к обзорам, статьям и монографиям, цитируемым в конце главы.

8.1. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Изомеризация алкенов (как миграция двойной связи, так и *цис-транс*-изомеризация) катализируется почти всеми соединениями переходных металлов и потому будет встречаться почти во всех процессах, обсуждаемых в данной главе. Очень часто успех каталитической реакции зависит именно от предотвращения нежелаемой изомеризации. Может возникнуть, правда, и противоположная ситуация, когда инертный алкен с внутренней двойной связью становится реакционноспособным в определенном каталитическом процессе именно в результате миграции двойной связи в α-положение. Ниже будет приведено несколько примеров, иллюстрирующих эту ситуацию.

Так, этилен димеризуется на родиевом катализаторе [101] с образованием первичного продукта реакции бутена-1. Изомеризация протекает значительно быстрее, чем димеризация, и можно ожидать, что бутен-1 будет изомеризоваться по мере образования бутена-2. Равновесная смесь линейных бутенов (при комнатной

температуре) содержит только ~4% бутена-1; тем не менее можно получить до 40% бутена-1, если остановить димеризацию после 50%-ной конверсии этилена. В этом случае эффективным оказывается термодинамический принцип: координация этилена выгоднее в ~1000 раз, чем координация бутена-1, т. е. сама селективность координации алкенов контролирует течение реакции. Некоторые никелевые катализаторы способствуют быстрой димеризации пропилена в 4-метилпентен-2 (разд. 8.4.2). Попытки димеризовать бутен-1 в тех же условиях оказались неудачными: превалировала изомеризация, а образующиеся алкены с внутренней двойной связью не димеризовались [1].

Однако полимеризация бутена-2 на титановых катализаторах дает продукт, имеющий ту же структуру, что и получаемый при полимеризации бутена-1 в тех же условиях [2]. Следовательно, непременным условием для полимеризации бутена-2 является его изомеризация в бутен-1, что и выполняется на том же катализаторе.

Наблюдается как ступенчатая, так и многократная изомеризация. Очевидно, решающими факторами здесь являются относительные скорости изомеризации и диссоциации алкена. Интересный пример представляет изомеризация 4-метилпентена-1 на железном катализаторе, на котором 2-метилпентен-1 получается как главный продукт; в этих же условиях изомеризация 4-метилпентена-2 идет довольно медленно [3].

$$CH_2=CHCH_2CH(CH_3)_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$$
$$CH_3CH=CHCH(CH_3)_2 \nrightarrow CH_3CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$$

Многократная изомеризация проходит до того, как алкен покидает комплекс, а изомеризация 4-метилпентена-2 затруднена плохой координирующей способностью этого алкена с внутренней двойной связью. Катализаторы с громоздкими лигандами, такие, как $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$, по-видимому, пригодны для селективной ступенчатой изомеризации алкенов [4]. Два разных механизма миграции двойной связи были подтверждены экспериментальными данными: один — с участием металлалкила, другой — с участием π-аллильных промежуточных соединений.

8.1.1. Миграция двойной связи с участием металлалкильных промежуточных соединений

Для такого механизма требуется гидрид металла в качестве катализатора. Молекула алкена внедряется в связь М—Н; перенос β-атома водорода от атома углерода к металлу и дает собственно продукт изомеризации (для простоты изображения прочие ли-

ганды в комплексе опущены):

$$M{-}H + CH_2{=}CHCH_2R \rightarrow MCH(CH_3)CH_2R \rightarrow M{-}H + CH_3CH{=}CHR \quad (8.1)$$

Металл при этом не меняет своего состояния окисления. Отметим, что изомеризация алкена с концевой двойной связью непременно включает внедрение его против правила Марковникова (разд. 7.4.1). Исходный продукт (после переноса β-атома водорода) регенерируется по правилу Марковникова.

Металлгидридный катализатор можно использовать уже готовым, как, например, $HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$, или получить его *in situ*. Возможны различные варианты реакций образования гидрида, в том числе окислительное присоединение H_2 или HCl к металлу в низшем состоянии окисления, или гетеролитическое расщепление H_2. На схемах (8.2) — (8.4) показаны все эти реакции на примере родиевых центров [5].

$$Rh(I) + H_2 \rightarrow Rh(III)H(H) \quad (8.2)$$

$$Rh(I) + HCl \rightarrow Rh(III)H(Cl) \quad (8.3)$$

$$Rh(III)Cl + H_2 \rightarrow Rh(III)H + H^+ + Cl^- \quad (8.4)$$

Хорошее подтверждение механизма реакции по схеме (8.1) получили Азингер и сотр. [6], используя палладиевый катализатор (хлорид палладия + HCl). Меченый тритием октен-1 $CH_2{=}CHCHT(CH_2)_4CH_3$ изомеризовали в присутствии немеченого гексена-1. После почти полной изомеризации обоих алкенов оказалось, что имеет место 49%-ный обмен трития с гексеном.

Несмотря на то что для эффективной изомеризации α-алкенов необходимо внедрение против правила Марковникова [уравнение (8.1)], предполагается также некоторая возможность протекания реакции и по правилу, зависящая и от самого металла, и от лигандов при нем (разд. 7.4.1). Крамер [101] исследовал изомеризацию бутена-1 на родиевом катализаторе, полученном *in situ* из Rh(I)-комплекса и DCl (был использован HCl в растворителе CH_3OD). Получение дейтерированного и неизомеризованного бутена-1 свидетельствует о протекании реакции присоединения по правилу Марковникова в соответствии с уравнением

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Rh \cdots \\ | \\ D \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CHC_2H_5 \end{array} \rightarrow ClRhCH_2CHDC_2H_5 \rightarrow \begin{array}{c} Cl \\ | \\ Rh \cdots \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CDC_2H_5 \end{array} \quad (8.5)$$

Полученные экспериментальные результаты заставляют также предположить быстрый обмен HCl/DCl (H или D у металла); это указывает на то, что уравнение (8.1) описывает только общий процесс.

8.1.2. Миграция двойной связи с участием π-аллильных промежуточных соединений

Многие комплексы переходных металлов катализируют миграцию двойных связей в условиях, когда единственным источником водорода является сам алкен. Полагают, что в таких случаях изомеризация идет через 1,3-сдвиг водорода с образованием π-аллильного промежуточного соединения

$$M \cdots\cdots (HCR{=}CH{-}H_2CR') \rightleftharpoons H{-}M{-}(\pi\text{-}C(H)(R){\cdot\cdot}CH{\cdot\cdot}C(H)(R')) \rightleftharpoons M \cdots\cdots (H_2CR{-}CH{=}HCR') \qquad (8.6)$$

Этот механизм включает цикл: окислительное присоединение — восстановительное элиминирование; подтверждение этому было найдено (методом ^{1}H-ЯМР-спектроскопии) из равновесия для никелевого комплекса (Бёнеманн [7]):

$$F_3P(H)Ni{-}(\pi\text{-}CH_2{\cdot\cdot}CH{\cdot\cdot}CH_2) \underset{-50\,^\circ C}{\overset{-40\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} F_3P{-}Ni \cdots\cdots (CH_2{=}CHCH_3) \qquad (8.7)$$

π-Аллилгидрид никеля(II) был получен и выделен при —130°С; он устойчив в растворе вплоть до —50°С и обнаруживает характерный сигнал ЯМР для аллильной группы (разд. 7.2.2). После нагревания до —40°С в течение нескольких часов появляются три новых сигнала, которые можно отнести к координационно связанному пропилену; процесс этот обратим.

В гидридах переходных металлов, имеющих симметричную π-аллильную группу, таких, как приведен на схеме (8.7), миграция атома водорода от металла к любому из двух одинаковых атомов углерода дает, естественно, один и тот же алкен. Эффективной изомеризации можно ждать только в том случае, если атом водорода имеет возможность мигрировать на оба конца асимметричной π-аллильной группы, как это показано на схеме уравнения (8.6). Экспериментальные данные, иллюстрирующие сказанное, можно найти у Никсона и Уилкинса [8]. Когда к некоторым асимметричным π-аллил-Rh(I)-комплексам добавляли HCl, то наблюдали промежуточное образование π-аллил-Rh(III)H(Cl) (при помощи ЯМР-спектров при —75°С). При комнатной температуре лиганд H мигрирует к аллильной группе, образуя алкен. Для 1-метилаллильного [$R' = H$, $R = CH_3$, уравнение (8.6)] и 1-метил-3-этилаллильного [$R' = CH_3$, $R =$

$=C_2H_5$] комплексов была получена смесь (примерно 1 : 1) ожидаемых изомерных алкенов. В случае стерически затрудненных π-аллильных групп, таких, как 1,1-диметилаллильная, миграция водорода идет предпочтительнее к менее экранированному атому углерода.

Дополнительные подтверждения протекания изомеризации по π-аллильному механизму были найдены Казеем и Сиром [9] для случая 3-этилпентена-1 в присутствии $Fe_3(CO)_{12}$. Опыты с дейтерированными изомерами показали, что происходит только внутримолекулярный 1,3-сдвиг водорода; поскольку первичного изотопного эффекта просто не наблюдали, то расщепление связи С—Н с образованием гидрида π-аллилметалла можно считать стадией, определяющей скорость реакции. Авторы предполагают, что наиболее медленной реакцией является либо образование монометаллического комплекса [$Fe(CO)_4$·алкен], либо диссоциация одного из СО-лигандов, приводящая к образованию тетракоординированного железа, [$Fe(CO)_3$·алкен]. В процессе образования гидрида π-аллилметалла состояние окисления металла изменяется от 0 до 2.

Изомеризация положения двойной связи 1,4-дихлорбутен-2⇄3,4-дихлорбутен-1, катализируемая растворами комплексов железа, сопровождается 1,3-сдвигом хлора, что указывает на промежуточное образование хлорида π-аллилметалла [10].

$$\underset{\underline{1,4\text{-ДХБ}}}{ClCH_2CH{=}CHCH_2Cl} \overset{Cat}{\rightleftharpoons} ClFe\text{—}\left(\begin{matrix}CH_2\\ \rangle CH\\ CH\\ |\\ ClCH_2\end{matrix}\right) \overset{\text{катализатор}}{\rightleftharpoons} \underset{\underline{3,4\text{-ДХБ}}}{CH_2{=}CHCHClCH_2Cl} \quad (8.8)$$

Опубликованы кинетические данные для того же процесса изомеризации, но с использованием $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ в качестве катализатора. При 120°С (после примерно 3 ч) наступает равновесие, которое может быть достигнуто с любой стороны реакции (8.8), как это и показано на рис. 8.1.

Уравнение скорости изомеризации положения двойной связи ([Cat] = const)

$$-\frac{d[1,4\text{-ДХБ}]}{dt} = k_1[\mathrm{Cat}][1,4\text{-ДХБ}] - k_2[\mathrm{Cat}][3,4\text{-ДХБ}]. \quad (8.9)$$

Это уравнение можно проинтегрировать, если концентрацию 3,4-изомера заменить в соответствии с равенством

$$[3,4\text{-ДХБ}]_t = [1,4\text{-ДХБ}]_0 - [1,4\text{-ДХБ}]_t$$

При установлении равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[3,4\text{-ДХБ}]_{eq}}{[1,4\text{-ДХБ}]_{eq}} \quad (8.10)$$

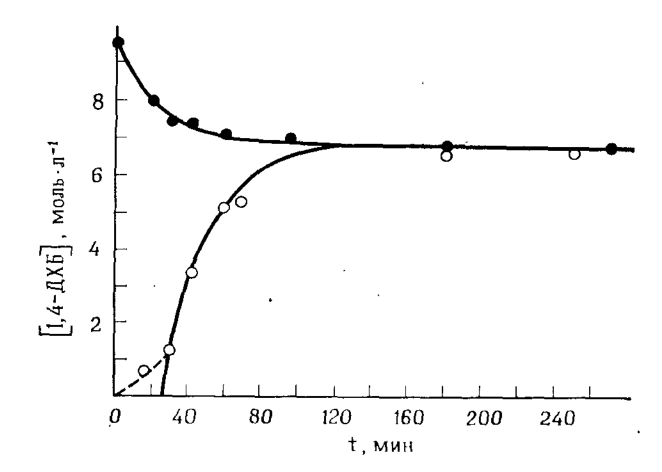


Рис. 8.1. Равновесие реакции изомеризации 1,4-ДХБ $\rightleftharpoons$ 3,4-ДХБ, исходя из 1,4-ДХБ (верхняя кривая) или из 3,4-ДХБ (нижняя кривая).

Сплошные линии: вычислено при $k_1 = 0{,}1$ л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$ и $k_2 = 0{,}26$ л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$ [уравнения (8.11) и (8.12) соответственно]. [Cat] = 2 · 10^{-3} моль · л$^{-1}$; T = 120°C.

получим

$$k_1 = -\frac{2{,}3K}{(K+1)\,[\mathrm{Cat}]\,t} \times \lg\left\{\frac{(K+1)\,[1{,}4\text{-ДХБ}]_t}{K\,[1{,}4\text{-ДХБ}]_0} - 1/K\right\}. \quad (8.11)$$

Если равновесие устанавливается исходя из 3,4-ДХБ, то

$$k_2 = -\frac{2{,}3K}{(K+1)\,[\mathrm{Cat}]\,t} \times \lg\left\{\frac{(K+1)\,[3{,}4\text{-ДХБ}]_t}{[3{,}4\text{-ДХБ}]_0} - K\right\}. \quad (8.12)$$

В табл. 8.1 приведены значения k_1 и k_2, вычисленные по уравнениям (8.10) и (8.11) (исходя из 1,4-ДХБ) или по уравнениям (8.10) и (8.12) (исходя из 3,4-ДХБ). Судя по значениям констант скоростей при двух температурах, выражение (8.9) для скорости изомеризации вполне удовлетворительно.

Принимая из табл. 8.1 за среднее значение $k_1 = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, $k_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 90°C и $k_1 = 0{,}1$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, $k_2 = 0{,}26$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 120°C, получим

$$\lg k_1 = 14{,}3 - (27{,}500/2{,}303\ RT),$$

$$\lg k_2 = 14{,}4 - (26{,}900/2{,}303\ RT).$$

Различие между энергиями активации прямой и обратной реакций $E_1 - E_2 = 2{,}7$ кДж·моль$^{-1}$ по величине и знаку соответствует ожидаемой разнице между энергиями диссоциации C—Cl-связей при первичном и соответственно вторичном атомах углерода [11].

Данные кинетики находятся в хорошем согласии с двумя возможными механизмами:

Таблица 8.1

Кинетические данные для процесса изомеризации 1,4-ДХБ ⇄ ⇄ 3,4-ДХБ (без растворителя)

Температура, °С	*K* [уравнение (8.10)]	[Cat]·10^3, моль·л$^{-1}$	Исходный изомер	*t*, мин	$\frac{[1,4\text{-ДХБ}]_t}{[1,4\text{-ДХБ}]_0}$	$\frac{[3,4\text{-ДХБ}]_t}{[3,4\text{-ДХБ}]_0}$	k_1	k_2
90	0,34	2,0	1,4-ДХБ	60	0,953		0,0071	0,021
				120	0,932		0,0050	0,016
				180	0,912		0,0050	0,015
				300	0,858		0,0058	0,017
				600	0,808		0,0050	0,015
				900	0,775		0,0051	0,015
		6,0		30	0,943		0,0059	0,017
120	0,39	1,0	1,4-ДХБ	60	0,773		0,128	0,33
				120	0,762		0,073	0,19
		2,0		20	0,837		0,101	0,26
				30	0,783		0,112	0,29
				40	0,781		0,087	0,22
				60	0,749		0,090	0,23
		2,0	3,4-ДХБ	14		0,642	0,102	0,26
				32		0,457	0,103	0,26
				40		0,444	0,087	0,22

1) Практически все железо присутствует в виде π-аллильного комплекса; равновесие устанавливается замещением лигандов

$$1,4\text{-ДХБ} + \text{комплекс} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 3,4\text{-ДХБ} + \text{комплекс}. \qquad (8.13)$$

По этому механизму уравнение скорости (8.9) будет уравнением прямой.

2) Оба дихлорбутена находятся в равновесии с активным комплексом

$$1,4\text{-ДХБ} + \text{Fe} \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} \text{комплекс} \underset{k_{-b}}{\overset{k_b}{\rightleftarrows}} 3,4\text{-ДХБ} + \text{Fe}.$$

Если концентрация комплекса невелика по сравнению с $[\text{Fe}]_0$, то $[\text{Fe}] \sim [\text{Fe}]_0$, и если для комплекса принять условие стационарного состояния, то

$$k_1 = \frac{k_a k_{-b}}{k_{-a}+k_{-b}} \qquad k_2 = \frac{k_b k_{-a}}{k_{-a}+k_{-b}}$$

$$K = \frac{k_a k_{-b}}{k_b k_{-a}} = \frac{[3,4\text{-ДХБ}]_{eq}}{[1,4\text{-ДХБ}]_{eq}}.$$

8.1.3. *цис-*, *транс-*Изомеризация алкенов

Изомеризация положения двойной связи в алкенах-1 преимущественно приводит сперва к *цис-*алкену-2, и только при установлении равновесия в системе находят ожидаемое (с точки зрения термодинамики) соотношение *цис-* и *транс-*изомеров. Это наблюдалось при катализе большим числом комплексов переходных металлов [5, 12, 13].

цис-, *транс-*Изомеризация алкенов с внутренней двойной связью в общем случае проходит медленнее, чем изомеризация положения двойной связи в алкенах с концевой двойной связью (в присутствии одного и того же катализатора), что вполне понятно при учете высокой комплексообразующей способности 1,2-алкенов. И тем не менее в некоторых случаях наблюдали [5] чрезвычайно быструю *цис-*, *транс-*изомеризацию, когда катализатор — гидрид металла — был получен *in situ* в присутствии сильной кислоты [уравнение (8.3)]. Было сделано предположение, что этот факт скорее обязан кислотному катализу, чем катализу металлом [14].

В присутствии гидрида металла *цис-*, *транс-*изомеризация скорее всего идет через внедрение алкена и элиминирование β-атома водорода [15]

$$\text{(H)(R)C=C(H)(R)} + HML_n \rightleftarrows \text{H(H)(R)C–C(H)(R)ML}_n \rightleftarrows \text{R(H)(H)C–C(H)(R)ML}_n \rightleftarrows \text{(H)(R)C=C(R)(H)} + HML_n \qquad (8.13)$$

В случаях образования π-аллильных промежуточных соединений изомеризация идет, очевидно, через *син-*, *анти-*равновесия, столь характерные для таких систем [ср. уравнения (8.6) и рис. 7.8].

8.2. ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ

8.2.1. Общие положения

К настоящему времени известно, что колоссальное число растворимых комплексов с переходными металлами являются катализаторами гидрирования в мягких условиях (25°C, 1 атм). Для более

глубокого изучения, так же как и для ознакомления с деталями приготовления катализаторов и с другими экспериментальными подробностями, отсылаем читателя к книге Джеймса [102].

Большинство катализаторов гидрирования являются производными ионов металлов VIII группы в низшем состоянии окисления. Очень часто металл окружен лигандами сильного поля (CO, CN^-, фосфины). В этих условиях расщепление *d*-уровней под влиянием поля лигандов достаточно велико, так что это должны быть, как правило, низкоспиновые комплексы (разд. 5.1.2). Если число *d*-электронов превышает шесть, то исчезает энергетическое преимущество октаэдрической симметрии (энергия стабилизации оптимальным полем лиганда, разд. 5.1.4), и в основном образуются комплексы с низким координационным числом (4 или 5). Наличие потенциальных координационных мест весьма существенно для активации молекулы водорода и последующего переноса этого водорода к молекуле координационно связанного субстрата — алкена, т. е. в целом для каталитической активности. На рис. 8.2 показаны энергетические уровни *d*-орбиталей иона d^8-металла при различном окружении (разд. 5.1.3).

Рассмотрим в качестве примера плоскоквадратный комплекс $Rh(I)Cl[P(C_6H_5)_3]_3$ и взаимодействие орбиталей этого комплекса с приближающейся молекулой водорода. Очевидно, оно должно происходить в направлении *z*-оси, так как экваториальная *xy*-плоскость занята лигандами; *d*-орбитали металла выше и ниже *xy*-плоскости (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}) все заняты (при данной симметрии). Взаимодействие с приближающейся молекулой H_2 может проходить посредством вакантной антисвязывающей σ^*-орбитали молекулы водорода (разд. 6.2.1). Это сближение может быть «с конца» [σ-связь между σ^*- и d_{z^2}-орбиталями] или «сбоку» [π-связь с d_{xz}- или d_{yz}-орбиталями] (рис. 8.3). В любом случае электронная плотность переносится на σ^*-орбиталь молекулы водорода, ослабляя H—H-связь и тем самым активируя молекулу. Некоторое взаимодействие может быть и между связывающей σ-орбиталью молекулы водорода и вакантной валентной $(n+1)s$- или $(n+1)p$-орбиталью металла, но, судя по влиянию донорных лигандов на окислительное присоединение молекулы водорода (разд. 7.6.5), по-видимому, оно несущественно.

Не известно, какой из этих двух типов сближения реализуется в действительности, однако известен результат такой активации: два атома водорода занимают два *цис*-положения по отношению к металлу, причем каждый связан с металлом σ-связью (окислительное присоединение, разд. 7.4.3). Присоединение «сбоку» в данном случае кажется более подходящим. Некоторые наиболее исследованные катализаторы гидрирования приведены в табл. 8.2; там же приведены скорости гидрирования гептена-1.

Комплекс $RuH(Cl)[P(C_6H_5)_3]_3$ известен как наиболее активный

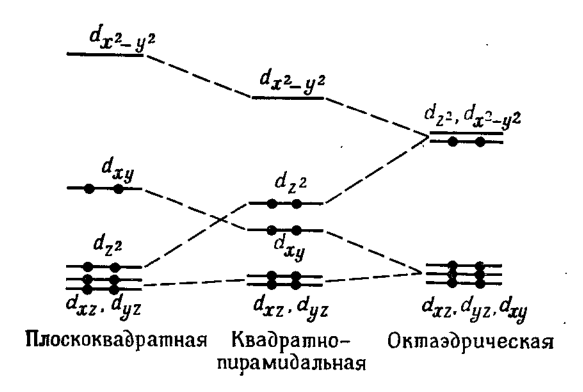


Рис. 8.2. Энергетические уровни *d*-орбиталей иона d^8-металла при разной симметрии.

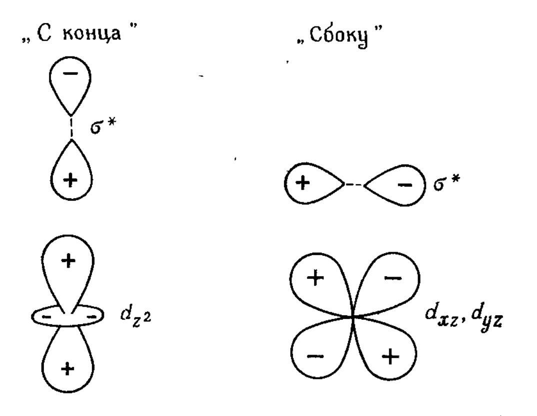


Рис. 8.3. Типы взаимодействия молекулы водорода с ионом d^8-переходиого металла в плоскоквадратном комплексе.

катализатор гидрирования монозамещенных алкенов с концевой двойной связью. Более того, он еще и высокоселективен; циклические алкены и алкены с внутренней двойной связью, равно как и винилиденовые соединения, гидрируются со скоростями, в 10^3—10^4 раз более низкими по сравнению с алкенами-1 [18].

Высокоактивен и комплекс $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$, известный как катализатор Уилкинсона. В отличие от упомянутого рутениевого катализатора он катализирует также и гидрирование циклов и алкенов с внутренней двойной связью, хотя и с различной скоростью. Ниже приведены (в скобках) относительные скорости гидрирова-

Таблица 8.2

Значения скоростей гидрирования гептена-1 на разных катализаторах гидрироваиия

[Cat] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$; [гептен-1] = 0,8 моль·л$^{-1}$; p_{H_2} = $9{,}67 \cdot 10^4$ Н·м$^{-2}$ (= 725 мм рт. ст.); растворитель — толуол

Катализатор[а]	Температура, °C	Скорость гидрирования·10^3, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$	Литература
RuH(Cl)$L_3^б$	25	34	16
$RhClL_3$	25	5,7	16
$IrClL_3$	25	0,6	17
$RhH(CO)L_3$	25	2,8	16
$IrH(CO)L_3$	25	0,3	16
$IrCl(CO)L_2$	80	8,9	16

[а] L = $P(C_6H_5)_3$.

[б] [Cat] = $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; [гептен-1] = 1,2 моль·л$^{-1}$; растворитель — бензол.

ния при сравнимых условиях [19]: циклогексен (100), гексен-1 (91), 2-метилпентен-1 (84), *цис*-пентен-2 (72), *цис*-4-метилпентен-2 (31), *транс*-4-метилпентен -2 (6). Алкины можно также гидрировать в присутствии $RhClL_3$ в мягких условиях; в бензоле скорость гидрирования алкинов C_6—C_{12} с прямой цепью и концевой тройной связью примерно составляет 0,85 от скорости гидрирования линейных алкенов C_6—C_{12} с концевой двойной связью [102]. Алкены с сопряженными двойными связями гидрируются труднее; для эффективного гидрирования бутадиена, например, требуется давление водорода до 60 атм [19]. Полагают, что молекула бутадиена действует как сильный хелатирующий лиганд, блокирующий в катализаторе координационные места, необходимые для активации водорода.

Использование катализатора Уилкинсона позволяет селективно гидрировать двойные связи в присутствии разнообразных восстанавливаемых функциональных групп, но только не образующих слишком стабильные комплексы с данным металлом. α, β-Ненасыщенные карбонильные соединения дают насыщенные карбонилсодержащие производные; то же справедливо и для нитросоединений, нитрилов, кетонов и альдегидов [20].

Из данных табл. 8.2 отчетливо следует, что в принципе родиевые комплексы более активные катализаторы гидрирования по сравнению с их иридиевыми аналогами. В большинстве случаев один (или более) фосфиновый лиганд должен диссоциировать от

металла, чтобы освободить координационные места для водорода и субстрата (разд. 8.2.2). Считают, что фосфиновые лиганды значительно сильнее связаны в иридиевых, чем в соответствующих родиевых комплексах [16]. По-видимому, это и есть причина наблюдаемых различий в активности.

Комплекс Васки $IrCl(CO)L_2$ — первый, для которого была показана каталитическая активность в окислительном присоединении H_2 (разд. 7.4.3), является плохим катализатором гидрирования при 25°С; однако его можно использовать при более высоких температурах (табл. 8.2).

Заслуживают упоминания и другие типы катализаторов гидрирования. Комплексы Pd(II) и Ni(II) с шиффовыми основаниями, такие, как плоскоквадратный Pd(сален)[N,N′-этиленбис(салицилидениминато)Pd(II)], были предложены в качестве моделей природных гидрирующих систем (гидрогеназ) вследствие подобия механизмов реакции [21].

Водорастворимый анионный кобальтовый комплекс $[Co(CN)_5]^{3-}$ можно использовать для гидрирования сопряженных и других активированных двойных связей; по отношению к изолированным двойным связям он неактивен [102]. Высокостабильные гидриды металлкарборанов, особенно родиевых, недавно были указаны как катализаторы гидрирования двойных связей в алкенах [22]. Катализаторы Циглера (разд. 7.5.2), полученные *in situ* из солей переходных металлов (обычно ацетилацетонатов) с алюминийорганическими соединениями, были использованы для гидрирования ненасыщенных соединений при сравнительно мягких условиях [102]. Мёссбауэровские спектры позволяют судить о гомогенном характере катализатора на основе железо(III)ацетилацетоната и триэтилалюминия [23].

Растворимые катализаторы гидрирования из переходных металлов других групп тоже известны, хотя и менее важны. Для гидрирования использовали и димерные карбонилы типа $Re_2(CO)_{10}$ [102] или $Mn_2(CO)_{10}$ [24]; они активны только в очень жестких условиях (температура и давление), при которых сами продукты реакции или продукты их разложения могут оказаться катализаторами.

Кроме восстановления двойной и тройной связей в алифатических углеводородах, исследовали также и восстановление ароматических углеводородов либо на циглеровских системах, либо в мягких условиях с применением растворимого в бензоле кобальтового комплекса η^3-$C_3H_5Co[P(OCH_3)_3]_3$ [25]. И наконец, гетероядерные ненасыщенные связи, такие, как в карбонилах, нитрилах, иминах, и т. п., тоже восстанавливаются, хотя и в большинстве случаев необходимы жесткие условия (температура и давление водорода) [102].

Во многих случаях гидрирования в присутствии растворимых

катализаторов на основе переходных металлов в большей или меньшей мере происходит изомеризация ненасыщенного субстрата. В процессах гидрирования алкенов-1 образуются 2-*цис*- и 2-*транс*-изомеры, которые, как правило, реагируют уже медленнее, чем алкены-1, поэтому скорость гидрирования последних падает с увеличением степени их превращения. Так, для серии иридиевых и родиевых комплексов активность их в процессах гидрирования изменяется параллельно с изомеризацией [26]. Однако на высокоактивном катализаторе $RuH(Cl)[P(C_6H_5)_3]_3$ (табл. 8.2) гидрирование алкена-1 не сопровождается изомеризацией [18]. При использовании катализатора Уилкинсона изомеризация, по-видимому, невелика в бензоле и других углеводородах, а вот в бензол-этанольной смеси удалось наблюдать значительную изомеризацию [27]. Этот вопрос будет еще обсужден при рассмотрении механизма реакции гидрирования в присутствии катализатора Уилкинсона (разд. 8.2.2).

Для некоторых систем была получена полная картина каталитического гидрирования в присутствии комплексных соединений (разд. 8.2.2 и 8.2.3). Помимо толкования хода каталитического процесса как химической реакции, эти исследования всегда имеют целью разработку более активных и (или) более селективных катализаторов.

Обсудим порознь механизмы гомолитического и гетеролитического расщепления молекулы водорода. Гомолитическое расщепление имеет результатом увеличение степени окисления металла; другими словами, атому водорода необходим электрон с валентной оболочки металла для образования σ-связи с последним

$$M(I) + H_2 \rightarrow M(III)H(H) \quad (8.14)$$

$$2M(II) + H_2 \rightarrow 2M(III)H \quad (8.15)$$

Реакция (8.14) — окислительное присоединение молекулы водорода к металлу — уже обсуждалась в разд. 7.4.3; она характерна для плоскоквадратных d^8-комплексов. Реакция (8.15) характерна для некоторых пентакоординационных d^7-комплексов, таких, как $[Co(CN)_5]^{3-}$ [28]. (См. также разд. 9.2.)

Гетеролитическое расщепление молекулы H_2, напротив, не ведет к изменению формальной степени окисления металла; просто анионный лиганд A^- замещается гидрид-ионом:

$$MA + H_2 \rightarrow MH + H^+ + A^- \quad (8.16)$$

Считают (в общем случае), что и молекула водорода, и субстрат, т. е. алкен, должны одновременно присутствовать в координационной сфере металла, чтобы гидрирование было эффективным. Что касается порядка вступления двух реакционных партнеров в координационную сферу металла, то предполагают две возмож-

ности, и экспериментальные подтверждения были найдены для каждой из них. Гидридный путь включает активацию молекулы водорода при каталитическом центре Cat в качестве первой ступени реакции; далее следует координация молекулы субстрата S и ее гидрирование

$$\mathrm{Cat} + \mathrm{H_2} \rightleftarrows \mathrm{Cat(H)H} \xrightarrow{\mathrm{S}} \mathrm{SH_2} + \mathrm{Cat} \qquad (8.17)$$

Другой путь в качестве начальной ступени предполагает координацию алкенового субстрата с катализатором

$$\mathrm{Cat} + \mathrm{S} \rightleftarrows \mathrm{CatS} \xrightarrow{H_2} \mathrm{SH_2} + \mathrm{Cat} \qquad (8.18)$$

Было сделано множество попыток подтвердить предполагаемый механизм кинетическими исследованиями. Однако полученная информация вряд ли может быть полной, учитывая сложность многоступенчатых процессов [см. уравнение 7.9)]. В наиболее благоприятных случаях можно исследовать одну или более стадий [29, 30]. Полезную дополнительную информацию можно получить, идентифицируя промежуточные соединения в опытах с использованием дейтерия или меченых дейтерием растворителей, при помощи кинетических изотопных эффектов или изучая влияние лигандов.

8.2.2. Механизмы с гомолитическим расщеплением молекулы водорода

Гидрирование циклогексена (или стирола) в присутствии катализатора Уилкинсона $RhClL_3$ (L — ароматический третичный фосфин), возможно, наиболее тщательно изученный процесс с точки зрения исследования механизма реакции. Уилкинсон и сотр. в 1966 г. провели первые кинетические исследования этого процесса в целом [31]. Несмотря на то что предложенная ими схема была признана впоследствии слишком упрощенной, некоторые особенности механизма реакции были установлены ими уже в то время. Так, ими было указано на важность диссоциации одного фосфинового лиганда, хотя значение этого было сперва несколько переоценено [31, 32]. Был установлен ряд равновесий, отражаемых уравнениями (8.17) и (8.18), и гидридный путь был признан наиболее важным.

Недавно Гальперн [29], Толман [30] и их сотрудники предприняли весьма детальное исследование отдельных стадий этого сложного многоступенчатого процесса. Здесь будет приведен обзор современного состояния этой области, поскольку проведенное изучение этой системы — прекрасный, возможно даже уникальный, пример выяснения всех важнейших ступеней сложного каталитического цикла. Там, где это не оговорено специально, нижеизло-

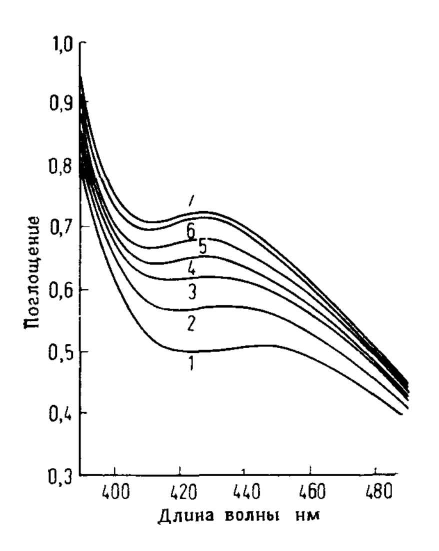


Рис. 8.4. Влияние добавления лиганда L на спектр $RhClL_3$ в бензоле [29].

$L = P(C_6H_5)_3$; $[Rh] = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$ моль× × $л^{-1}$. Добавляемый лиганд L (моль× × $л^{-1}$) : *1* — 0,0; *2* — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$; *3* — $5{,}0 \times 10^{-4}$; *4* — $7{,}5 \cdot 10^{-4}$; *5* — $12{,}5 \cdot 10^{-4}$; *6* — $25 \cdot 10^{-4}$; *7* — $> 5 \cdot 10^{-3}$ $(= A_\infty)$.

женные сведения базируются главным образом на кинетических исследованиях Гальперна и сотрудников.

Сначала рассмотрим комплекс $RhClL_3$ в инертном растворителе (бензоле) и в отсутствие реагентов (водорода и алкена). Диссоциацию одного фосфинового лиганда удалось обнаружить спектрофотометрически следующим путем: при низких концентрациях ($< 10^{-3}$ моль·$л^{-1}$) наблюдается отклонение от закона Бера, кажущийся коэффициент экстинкции в области 350—500 нм уменьшается с увеличением разбавления; при этом максимум поглощения несколько сдвигается. Эти данные указывают на частичное превращение в соединение, которое имеет меньшее поглощение в этой области, чем $RhClL_3$. Добавление избытка фосфинового лиганда к разбавленному раствору восстанавливает значения поглощения до присущих концентрированным растворам ($>10^{-3}$ моль·$л^{-1}$) $RhClL_3$. Влияние добавления лиганда к разбавленному раствору показано на рис. 8.4.

Эти данные однозначно указывают на равновесную диссоциацию лиганда, приводящую к образованию координационно ненасыщенных молекул $RhClL_2$, которые быстро димеризуются по уравнению

$$2\,RhClL_3 \underset{+2L}{\overset{-2L}{\rightleftharpoons}} 2\,RhClL_2\square \rightleftharpoons L_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2RhL_2 \qquad (8.19)$$

Промежуточный комплекс $RhClL_2$ нельзя определить спектроскопически, но о его присутствии в очень низкой концентрации можно судить по кинетическим данным, приведенным ниже. Так, хотя в системе имеются две равновесные реакции, (8.20) и (8.21), спектральные данные рис. 8.4 отражают наличие и общего равновесия (8.22)

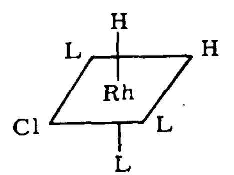
$$RhClL_3 \xrightarrow[\leqslant 10^{-5}]{K_1} RhClL_2 + L \quad (8.20)$$

$$2RhClL_2 \underset{\geqslant 10^{6}}{\overset{K_1'}{\rightleftarrows}} Rh_2Cl_2L_4 \quad (8.21)$$

$$2RhClL_3 \underset{10^{-4}}{\overset{K_1''}{\rightleftarrows}} Rh_2Cl_2L_4 + 2L \quad (8.22)$$

Следовательно, константу равновесия K_1'' можно определить из спектральных данных (см. приложение 8.1); при комнатной температуре это значение примерно 10^{-4} моль·л$^{-1}$. Димер $Rh_2Cl_2L_4$ можно приготовить в чистом виде [31], и даже в разбавленных растворах этого соединения не наблюдается диссоциации до $RhClL_2$ (данные ЯМР [30]). На основании этого факта был установлен нижний предел константы равновесия $K_1' \geqslant 10^6$ л·моль$^{-1}$, а из этого непосредственно следует, что $K_1 \leqslant 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$ $[K_1 = (K_1''/K_1')^{0,5}]$. Из приведенных данных можно сделать вывод, что в основном родий присутствует в недиссоциированной форме (три фосфиновых лиганда на каждый атом родия).

Рассмотрим теперь реакцию катализатора с водородом, которая приводит к образованию октаэдрического комплекса



Конфигурация этого комплекса в растворе была установлена ПМР и ^{31}P-ЯМР-спектроскопией [30]. Спектры поглощения $RClL_3$ и $RClL_3H_2$ в области 400—550 нм приведены на рис. 8.5. Скорость реакции $RhClL_3$ с водородом можно определить спектрофотометрически по изменению поглощения при 470 нм.

Кинетические измерения в данной реакции были проведены в присутствии избытка лиганда L с целью предотвращения накопления родиевого димера, протекающего по уравнению (8.22). В присутствии избытка водорода гидрирование $RhClL_3$ — реакция псевдопервого порядка:

$$-d[RhClL_3]/dt = k_{obs}[RhClL_3] \quad (8.23)$$

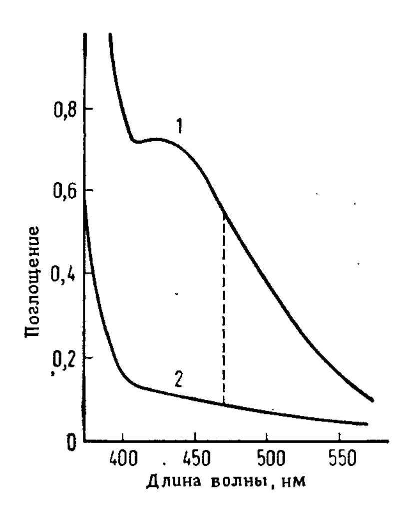


Рис. 8.5. Поглощение $RhClL_3$(*1*) и $RhClL_3H_2$(*2*) в бензоле.
$[Rh] = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль · л$^{-1}$ [29г].

Однако наблюдаемая кажущаяся константа скорости k_{obs} зависит от давления водорода и от концентрации добавляемого фосфинового лиганда L. Экспериментальные данные соответствуют механизму, который, помимо прямого гидрирования $RhClL_3$ [уравнение (8.24)], имеет определенный вклад от диссоциативного пути, описываемого уравнениями (8.20), (8.25) и (8.26):

$$RhClL_3 + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} RhClL_3H_2 \qquad (8.24)$$

$$RhClL_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RhClL_2 + L \qquad (8.20)$$

$$RhClL_2 + H_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} RhClL_2H_2 \qquad (8.25)$$

$$RhClL_2H_2 + L \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} RhClL_3H_2 \qquad (8.26)$$

Согласно этой схеме, общую скорость реакции катализатора с H_2 можно представить так:

$$-\frac{d[RhClL_3]}{dt} = k_2[RhClL_3][H_2] + k_3[RhClL_2][H_2]$$

Применение принципа стационарности к короткоживущему промежуточному $RhClL_2$ дает [ср. уравнения (8.20) и (8.25)]:

$$[RhClL_2] = \frac{k_1[RhClL_3]}{k_{-1}[L] + k_3[H_2]}$$

Следовательно,

$$-\frac{d[RhClL_3]}{dt} = \left(k_2 + \frac{k_1k_3}{k_{-1}[L] + k_3[H_2]}\right)[RhClL_3][H_2] \qquad (8.27)$$

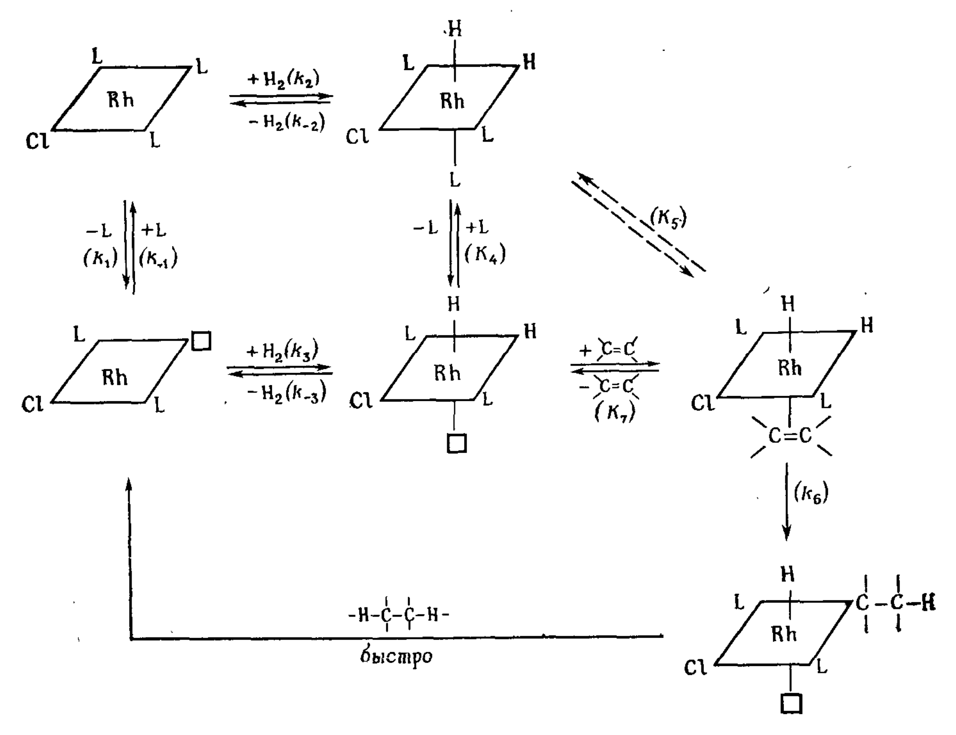


Рис. 8.6. Механизм гидрирования алкена в присутствии катализатора Уилкинсона $RhClL_3$ [29].

$k_1 = 0,68$ $с^{-1}$; $k_{-1} \geqslant 7 \cdot 10^4$ л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$; $K_1 \leqslant 10^{-5}$ моль · л$^{-1}$; $k_{-1}/k_4 \sim 1$; $K_5 = 3 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = 4,8$ л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$; $k_{-2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ · с$^{-1}$; $K_2 = 1,7 \cdot 10^4$ л · моль$^{-1}$; $k_3 \geqslant 7 \cdot 10^4$ л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$; $k_6 = 0,22$ с$^{-1}$. K_5 и k_6 — константы гидрнрования циклогексена [29г]; □ свободное координацнонное место.

Сравнение уравнений (8.23) и (8.27) приводит к

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_2\,[H_2]} + \frac{k_{-1}\,[L]}{k_1 k_3\,[H_2]} = \frac{1}{k_1} \qquad (8.28)$$

Из серии k_{obs}^{-1} как функции $[H_2]^{-1}$ при постоянной [L] можно получить k_1^{-1} из пересечения прямой с ординатой; если $[H_2]$ увеличивается постоянно и k_{obs}^{-1} взята как функция [L], можно определить k_2 и отношение k_3/k_{-1} из пересечения и наклона прямой соответственно. Поскольку верхний предел $K_1 = k_1/k_{-1}$ тоже известен [уравнение (8.20)], то можно определить все необходимые константы скорости, по крайней мере их предельные значения. Цифровые значения, полученные при 25°С в бензольном растворе, приведены под рис. 8.6.

Оказалось, что $RhClL_2$ по крайней мере в 10^4 раза более реак-

ционноспособен по отношению к водороду, чем $RhClL_3$ ($k_3 \gg k_2$). Это является прямым подтверждением первоначального предположения Уилкинсона и сотр. [31], касающегося высокой реакционной способности диссоциированных частиц и их важности (несмотря на низкую концентрацию в растворе) при гидрировании алкеновых субстратов, катализируемом $RhClL_3$. Образование димера $[Rh_2Cl_2L_4]$, схема (8.19), по-видимому, подавляется полностью избытком L и H_2. Очевидно, частицы $RhClL_3H_2$ наиболее устойчивы в свободной от субстрата системе.

Наконец, осталось обсудить кинетику гидрирования субстрата. В широком интервале условий реакции гидрирование $RhClL_3$ до $RhClL_3H_2$, согласно приведенному выше механизму, вполне сравнимо с последовательными стадиями гидрирования алкена; одна из последних и является определяющей скорость реакции. Константы скорости и равновесия для этой последней фазы каталитического цикла были определены в реакции $RhClL_3H_2$ с алкеном (циклогексеном) в отсутствие какого-либо избытка водорода (т. е. в некаталитических условиях), но опять-таки в присутствии избытка фосфина. Один из фосфиновых лигандов в координационно насыщенном октаэдрическом дигидридном комплексе родия должен быть замещен на алкен (формальная константа равновесия K_5, хотя в действительности это K_4 и K_7, рис. 8.6). Далее алкен внедряется в одну из Rh—H-связей (константа скорости k_6). Последующее восстановительное элиминирование алкана и повторное вступление родия в каталитический цикл, как предполагается, проходит очень быстро, поскольку ни при помощи оптических, ни ЯМР-спектров не была замечена сколько-нибудь существенная концентрация алкилродиевых частиц.

Скорость гидрирования субстрата S (r_H) дается уравнением

$$r_H = -\frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[RhClL_3H_2]}{dt} = k_6[RhClL_2H_2S], \quad (8.29)$$

где $[RhClL_3H_2]$ и $[RhClL_2H_2S]$ связаны равновесием

$$RhClL_3H_2 + S \overset{K_5}{\rightleftarrows} RhClL_2H_2S + L \quad (8.30)$$

Кроме того,

$$[RhClL_3H_2] + [RhClL_2H_2S] \sim [Rh]_{total} \quad (8.31)$$

Приведенное для некаталитических условий уравнение (8.31) применимо только для начальных скоростей; однако в каталитических условиях его тоже можно применять в качестве приближенного в течение всего процесса благодаря быстрому гидрированию родиевых частиц $RhClL_2$ и $RhClL_3$. Из уравнения (8.30) следует, что

$$\frac{[RhClL_2H_2S][L]}{K_5[S]} = [RhClL_3H_2] \quad (8.32)$$

После добавления $[RhClL_2H_2S]$ к любой части уравнения (8.32) и использования уравнения (8.31) равенство (8.32) легко преобразуется

$$[RhClL_2H_2S] = K_5[S][Rh]_{total}/K_5[S] + [L] \qquad (8.33)$$

Подставляя (8.33) в (8.29), можно получить выражение для скорости гидрирования субстрата r_H, которое зависит только от констант скорости и равновесия и от измеряемых концентраций $[Rh]_{total}$, $[S]$ и $[L]$*:

$$r_H = \frac{k_6K_5[S][Rh]_{total}}{K_5[S] + [L]} \qquad (8.34)$$

Экспериментально эту скорость можно определить спектрофотометрически по поглощению $RhClL_3H_2$ и $RhClL_3$ (рис. 8.5; в условиях данного исследования, т. е. в отсутствие свободного водорода и в присутствии избытка фосфина, весь родий в конце концов превращается в $RhClL_3$). Серия определений начальных скоростей, при разных концентрациях субстрата, позволяет оценить константы K_5 и k_6 из пересечения и наклона прямой $r_H^{-1} = f([S]^{-1})$:

$$\frac{1}{r_H} = \frac{1}{k_6[Rh]_{total}} + \frac{[L]}{k_6K_5[Rh]_{total}[S]} \qquad (8.35)$$

Все эти данные использованы в рис. 8.6, который охватывает важнейшие стадии цикла гидрирования (при 25°C в бензоле). Этот механизм, очевидно, соответствует «гидридному пути» по уравнению (8.17). «Алкеновый путь», т. е. первичное взаимодействие алкена с $RhClL_3$ (или $RhClL_2$) термодинамически невыгоден, судя по константе равновесия следующей реакции [30]:

$$RhClL_3 + C_2H_4 \overset{K_8}{\rightleftarrows} RhCl(C_2H_4)L_2 + L,$$

где значение $K_8 = 0{,}4$ (по сравнению с $K_2 = k_2/k_{-2} = 1{,}7 \cdot 10^4$ л·моль$^{-1}$).

Схема реакций, показанная на рис. 8.6, пригодна также и для реакции с циклогексеном в качестве субстрата (табл. 8.3). Для сравнительно широкого интервала концентраций субстрата измеренная скорость гидрирования находится в хорошем согласии со скоростью, вычисленной по уравнению (8.34)**. Предсказанная независимость от давления водорода тоже довольно хорошо соблюдается в эксперименте; наблюдаемые отклонения, конечно, есть

---

* Если концентрация избытка лиганда $[L]_{exc} \gg [Rh]_{total}$, то концентрация свободного лиганда в растворе $\sim[L]_{exc}$.

** Для стирола ($k_6 = 0{,}11$ с$^{-1}$, $K_5 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$) гидрирование идет быстрее, чем это дает уравнение (8.34) [29 г]. Последнее было интерпретировано как следствие образования частиц, в которых два лиганда L замещены молекулами стирола.

Таблица 8.3

Гидрирование циклогексена на $RhClL_3$ в бензоле при 25°С [29 г]

$L = P(C_6H_5)_3$; $[Rh]_{total} = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$;
$[L]_{exc} = 7{,}8 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; $k_6 = 0{,}22$; $K_5 = 3 \cdot 10^{-4}$

Циклогексен, моль·л$^{-1}$	H_2, атм	Скорость·10^6, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$	
		наблюдаемая	вычисленная по (8.34)
0,37	0,79	2,2	2,1
0,62	0,79	3,3	3,2
0,83	0,79	4,1	4,1
1,24	0,79	5,6	5,4
0,62	0,81	3,3	3,2
0,62	0,54	2,9	3,2
0,62	0,36	2,5	3,2

следствие приблизительного характера уравнения (8.31), которое становится менее надежным при низких давлениях водорода, где начинают уже играть роль непрогидрированные частицы родия.

Как можно было ожидать, общая скорость гидрирования возрастает с увеличением концентрации субстрата. Уравнение (8.34), однако, указывает, что имеется и предельная скорость, $k_6 \times [Rh]_{tot}$, которая будет достигнута, если $K_5[S] \gg [L]$. Именно это указывает на внедрение алкена в Rh—H-связь как на определяющую скорость реакции стадию в каталитическом цикле.

В разд. 7.6.3 уже упоминалось, что донорные лиганды ускоряют внедрение. И действительно, увеличение донорной способности фосфиновых лигандов в катализаторе Уилкинсона вызывает существенное увеличение скорости гидрирования, которое обязано прежде всего влиянию лигандов на определяющее скорость реакции внедрение. Приведенные ниже данные [33] иллюстрируют это положение. Для $L = R_3P$ активность катализатора возрастает по мере изменения R в следующем ряду:

$$n\text{-}ClC_6H_4\,(1{,}8) < C_6H_5(41) < n\text{-}CH_3C_6H_4\,(86) < n\text{-}CH_3OC_6H_4(100)$$

Цифры в скобках представляют собой относительные скорости гидрирования циклогексена. Основность фосфина возрастает в том же ряду. Были получены данные, свидетельствующие о том, что скорость понижается существенно при замене $(C_6H_5)_3P$ на $(C_6H_5)_3As$ и еще более при замене на $(C_6H_5)_3Sb$; как упоминалось уже в разд. 7.6.2, основность (σ-донорная сила) понижается в том же порядке. Приведенная картина хорошо согласуется и с тем фак-

том, что при замене хлора на другие галогены скорость реакции возрастает в ряду Cl < Br < I.

Последним вопросом, который следует рассмотреть в связи с катализатором Уилкинсона, является его изомеризующая способность. В условиях гидрирования в инертных непротонных растворителях никакой изомеризации алкеновых субстратов не наблюдали [31]. Это значит, что стадия внедрения по существу необратима, предположительно по причине очень быстрого восстановительного элиминирования алкана из комплекса. В протонных растворителях (например, в бензол-этанольных смесях [27]) изомеризация и гидрирование протекают одновременно; механизм не установлен.

Для катализаторов, имеющих только одну связь металл—гидрид, таких, как $RhH(CO)L_3$ или $RuHClL_3$ [$L = P(C_6H_5)_3$], в общем случае, принимают «алкеновый путь» [уравнение (8.18)]. Первой ступенью опять-таки будет диссоциация одного из фосфиновых лигандов. В бензольном растворе диссоциация дает плоскоквадратные комплексы с *транс*-расположением фосфинов, которые при разбавлении могут терять и второй фосфин

$$RhH(CO)L_3 \underset{+L}{\overset{-L}{\rightleftarrows}} RhH(CO)L_2 \underset{+L}{\overset{-L}{\rightleftarrows}} RhH(CO)L \qquad (8.36)$$

При концентрации примерно 10^{-3} моль·л$^{-1}$ преобладает двуфосфиновый комплекс [34].

Высказанное предположение о превалировании «алкенового пути» [34, 102] подтверждено следующими наблюдениями:

а) Поскольку в отсутствие субстрата нет никакого поглощения водорода растворами катализатора, равновесие (8.37) должно быть сильно сдвинуто влево

$$RhH(CO)L_2 + H_2 \rightleftarrows RhH_3(CO)L_2 \qquad (8.37)$$

б) Родиевый катализатор реагирует с тетрафторэтиленом при 5 атм с образованием стабильного плоскоквадратного комплекса *транс*-$Rh(CF_2CF_2)(H)(CO)L_2$; этот комплекс в свою очередь реагирует с водородом (50°C, 70 атм) в присутствии избытка фосфина с образованием $C_2F_4H_2$ и регенерацией катализатора

$$L_2(CO)RhH\cdots(>C{=}C<) \underset{а}{\rightleftarrows} L_2(CO)Rh{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \underset{б}{\overset{H_2}{\rightleftarrows}} L_2(CO)H_2Rh{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \xrightarrow{L}$$

$$\xrightarrow{L} RhH(CO)L_3 + H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H$$

(8.38)

в) В отличие от $RhClL_3$ катализатор $RhH(CO)L_3$ изомеризует

алкены-1 при скоростях, сравнимых со скоростями гидрирования, и это указывает, что внедрение алкена — реакция обратимая [уравнение (8.38), стадия а].

г) Скорость гидрирования пропорциональна давлению водорода в интервале $(3—8)\cdot 10^4$ $Н\cdot м^{-2}$; это четко указывает на механизм, отличающийся от механизма для катализатора Уилкинсона. Зависимость от давления водорода свидетельствует, что окислительное присоединение H_2, стадия б в уравнении (8.38), и есть стадия, определяющая скорость реакции.

Еще необходимо провести детальное исследование всех важнейших отдельных реакций (это было показано выше для катализатора $RhClL_3$), но общая кинетика находится в хорошем согласии с уравнениями (8.36) — (8.38) [34]. Как и $RuH(Cl)L_3$ (разд. 8.2.1), катализатор $RhH(CO)L_3$ высокоселективен по отношению к алкенам с концевой двойной связью; сравнительные скорости гидрирования разных алкенов следующие [16]: гептен-1 (100) $\gg$ *цис*-гептен-2 (6,4) $>$ *транс*-гептен-2 (4,9) $\sim$ *транс*-гептен-3 (4,7).

8.2.3. Механизмы с гетеролитическим расщеплением молекулы водорода

Гетеролитическое расщепление молекулы водорода с образованием гидрида металла и протона было продемонстрировано для нескольких каталитических систем, особенно при проведении гидрирования в полярных растворителях. Общий процесс можно изобразить следующим образом:

$$M + H_2 \rightarrow MH + H^+ \xrightarrow{+S} M + SH_2$$

Часто гидрид-ион замещает ионный лиганд при металле

$$L_nMCl + H_2 \rightarrow L_nMH + H^+ + Cl^-$$

Несколько примеров подобного рода можно найти в обзоре Джеймса [102].

Легкий обмен между H_2 — газом и дейтерием из дейтерированного протонного растворителя (спирт, вода) рассматривают обычно как критерий гетеролитического расщепления

$$M + H_2 \rightarrow MH + H^+ \qquad (8.39)$$

$$H^+ + D_2O \rightarrow D^+ + HDO \qquad (8.40)$$

$$MH + D^+ \rightarrow M + HD \qquad (8.41)$$

Часто в таких экспериментах находят и D_2. Этот факт интерпретируют как способность атома водорода в гидриде металла к обмену

$$MH + D_2O \rightarrow MD + HDO$$

$$MD + D^+ \rightarrow M + D_2$$

Если учитывать полярность $M^{\delta+}$—$H^{\delta-}$-связей (разд. 7.4.1), эта интерпретация маловероятна. Был предложен и другой, более реальный путь, приводящий к выделению D_2 [21]. Образующаяся по уравнениям (8.39) —(8.41) молекула HD может, не покидая координационной сферы металла, расщепляться вновь, но на этот раз на MD и H^+

$$MD + H^+ \rightleftarrows \overset{H-D}{\overset{\vdots}{M}} \rightleftarrows MH + D^+ \quad (8.42)$$

Природные активирующие водород ферменты (гидрогеназы), по-видимому, гетеролитически расщепляют молекулу водорода, находящуюся при переходном металле [102]. Принято считать, что протон, освобождаемый на первой стадии [реакция (8.39)], акцептируется неустановленным «оснóвным местом» B, имеющимся в ферменте

$$\underbrace{M \quad B} + H_2 \rightarrow \underbrace{\overset{H^-}{M} \quad \overset{H^+}{B}}$$

Сказанное легко отнести и к наблюдаемому H^+/D_2O обмену; оно также объясняет и некоторые свойства гидрогеназ, а именно зависимость активности от величины pH с максимумом при pH $\sim$ 8 [35]. В кислых растворах гетеролитическое расщепление H_2 замедляется, поскольку при низких значениях pH большинство основных мест B будет нейтрализовано и по этой причине не может принимать протон. Однако в щелочных растворах медленной стадией будет образование H_2 по причине теперь уже очень низкой концентрации [H^+B], а потому максимум активности следует ожидать при средних значениях pH. Очевидно, было бы трудно объяснить все сказанное при простом гомолитическом расщеплении водорода.

Природа активного места в гидрогеназах остается еще далеко не ясной, и ее исследование сильно осложняется наличием макромолекулярной протеиновой компоненты. Известно, что природа очень часто использует в качестве катализаторов переходные металлы с образующими плоскоквадратные центры лигандами, такими, как порфирины, фталоцианины и другие. Синтетический комплекс Pd(II) с шиффовым основанием недавно был предложен в качестве модели для гидрогеназы [21]. Этот комплекс N,N′-этиленбис(салицилидениминато)Pd(II), или Pd(сален), по механизму своего действия обнаруживает большое сходство с природной гидрогеназой в отношении обмена H/D с растворителем, кинетики каталитического гидрирования субстратов и зависимости его активности от pH

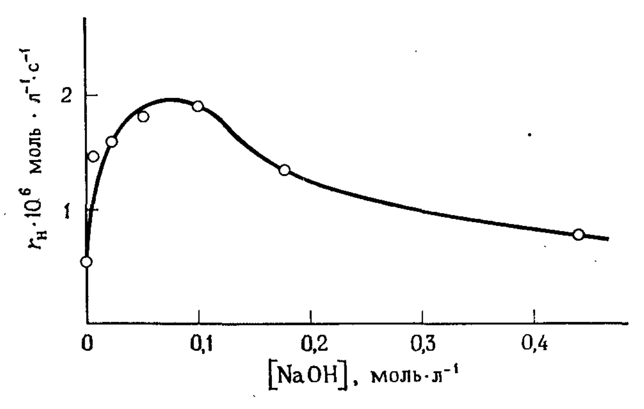


Рис. 8.7. Зависимость начальной скорости гидрирования гексена-1 от концентрации NaOH.

$T = 20°C$; $p_{H_2} = 9{,}6 \cdot 10^4$ Н · м$^{-2}$ (= 720 мм рт. ст.); гетерогенная реакция в этиловом спирте.

Pd(сален) — желтое кристаллическое вещество, очень плохо растворимое в спиртах, лучше в диметилформамиде (ДМФА) и пиридине. Суспензии Pd(салена) в C_2H_5OD активируют H/D-обмен с газообразным H_2 (табл. 8.4). Спиртовые суспензии, так же как и растворы в ДМФА, катализируют гидрирование алкенов. При прочих равных условиях отношение скоростей гидрирования для гексена-1, *цис*- и *транс*-гексена-2 и циклогексена имеет вид 1 : 0,85 : 0,70. По-видимому, это катализатор невысокой селективности; он вызывает изомеризацию алкенов при скоростях, сравнимых со скоростями гидрирования. Его действие сильно зависит от pH, и работа в кислых растворах сопровождается полным ингибированием его каталитической активности; при добавлении щелочи (NaOH) скорости проходят через максимум (рис. 8.7).

Таблица 8.4

HD-обмен

Pd(сален) в C_2H_5OD; атмосфера H_2; $T = 20°C$

Время, ч	H_2, %	HD, %	D_2, %
3	98,68	1,25	0,07
16	92,88	6,90	0,22
3[a]	100,0	—	—
16[a]	99,66	0,30	0,04

[a] Контрольный опыт в отсутствие Pd(сален).

Кинетику гидрирования гексена-1 измеряли в гомогенном растворе ДМФА. Рис. 8.8—8.10 показывают начальные скорости гидрирования при разных концентрациях субстрата, давлении водорода и концентрациях катализатора соответственно.

Из этих рисунков следует, что

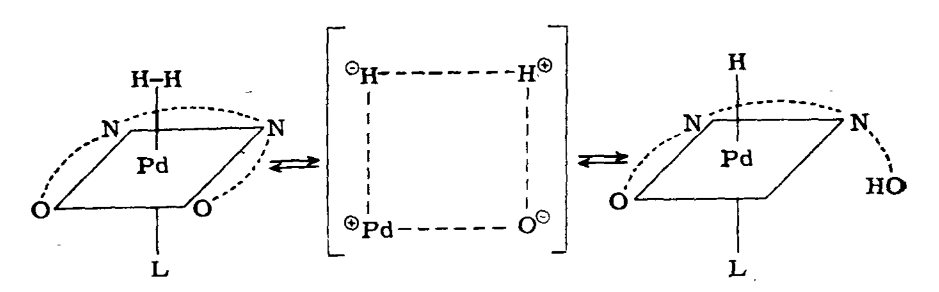
$$1/r_H = a + b/[S] \tag{8.43}$$

$$1/r_H = a' + b'/P_{H_2} \tag{8.44}$$

$$r_H \sim [Cat]_0 \tag{8.45}$$

где r_H — скорость гидрирования, S — субстрат (алкен) и a, a', b, b' — константы. О подобных соотношениях сообщалось для гидрирования субстратов с экстрактами гидрогеназы из *Clostridium pasteurianum* [36].

Прежде чем согласовывать кинетические результаты со схемой реакции, рассмотрим возможные механизмы этой реакции. В твердом состоянии (суспензия в этаноле) частица Pd окружена атомами кислорода и азота хелатирующего лиганда в экваториальной плоскости; другая палладиевая частица расположена ниже этой плоскости. В растворе же по крайней мере одна из аксиальных позиций занята комплексующим растворителем ДМФА. И в любом случае подходящие координационные места (в *цис*-положениях) недоступны для одновременной координации водорода и субстрата. Это позволяет сделать заключение, что лиганд (или лиганды) должен удалиться. Благодаря поразительному сходству с природной гидрогеназой (и, в частности, из-за pH-зависимости процесса гидрирования) гетеролитическое расщепление молекулы водорода, как полагают, происходит одновременно с раскрытием одной из экваториальных связей металл—лиганд. Фенокси-лиганд превращается затем в фенольную группу, а электронейтральность сохраняется благодаря образованию гидрида металла. Такой процесс, протекающий через четырехцентровое переходное состояние, можно назвать как «облегчаемое лигандом гетеролитическое расщепление» молекулы водорода



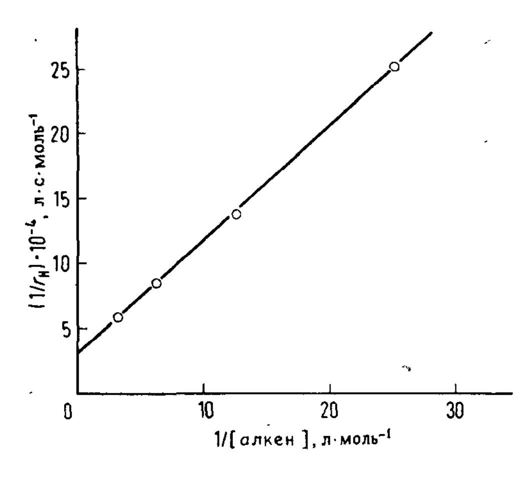


Рис. 8.8. Зависимость начальной скорости гидрирования от концентрации алкена.

$T = 20°C$; растворитель — ДМФА; $p_{H_2} = 6{,}7 \cdot 10^4$ Н · м$^{-2}$ (= 500 мм рт. ст.) [Cat] = 5,4 · 10^{-3} моль · л$^{-1}$. Прямая рассчитана по уравнению (8.49) и константам скорости и равновесия, приведенным в тексте.

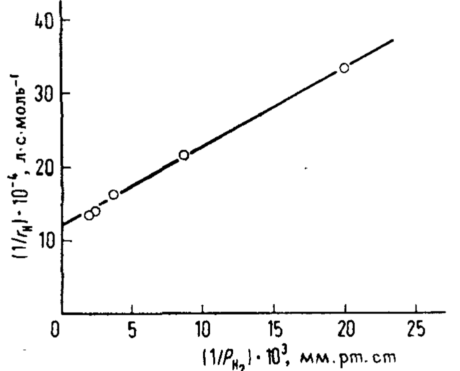


Рис. 8.9. Зависимость начальной скорости гидрирования от давления водорода.

$T = 20°C$; растворитель — ДМФА; [алкен] = 0,079 моль · л$^{-1}$; [Cat] = 5,4 · 10^{-3} моль · л$^{-1}$. Прямая рассчитана аналогично рис. 8.8.

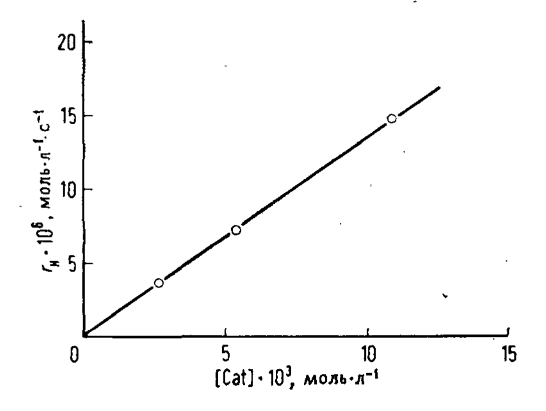


Рис. 8.10. Зависимость начальной скорости гидрирования от концентрации катализатора.

$T = 20°C$; растворитель — ДМФА; $p_{H_2} = 6{,}7 \cdot 10^4$ Н · м$^{-2}$ (= 500 мм рт. ст.); [алкен] = 0,079 моль · л$^{-1}$. Прямая рассчитана аналогично рис. 8.8.

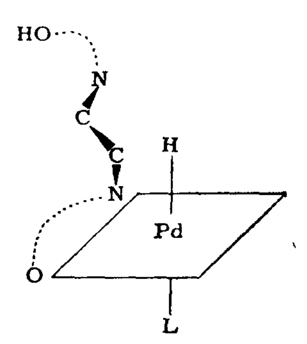


Рис. 8.11. Предполагаемая структура катализатора Pd(salen) после гетеролитического расщепления молекулы H_2 и переориентации половины лиганда путем вращения вокруг N—C—C—N-звена.

где O---N---N----O — лиганд сален, а L=Pd или растворитель. Таким образом, освободившееся координационное место стало доступным и может быть использовано для координации алкена. Последний внедряется между водородом и металлом, образуя алкильную группу, которая затем взаимодействует внутримолекулярно с фенольной группой, давая алкан и исходный катализатор.

Приведенная выше картина предполагает, что «осно́вное место» в ферменте — это анионный лиганд, который принимает протон и покидает металл, оставаясь все же связанным с комплексом. Образование алкана является реакцией первого порядка, т. е. в его образовании не участвуют какие-либо другие ионы водорода, а только лишь протон, входящий в состав лиганда.

Учитывая ограниченность места, доступного для координации алкена по этой модели (около 3,5 Å, даже если ароматическое кольцо и отклонится на 90°), можно было бы оспаривать возможность одновременного удаления вицинального нейтрального азотсодержащего лиганда из координационной сферы металла. Это привело бы к переориентации половины саленового лиганда путем вращения его вокруг центральных C—C-и N—N-связей для того, чтобы оставить достаточно места для координации алкена (рис. 8.11). Однако выполненное недавно исследование кристаллической структуры (η^3-метилаллил-Pd)$_2$-салена [37] показало, что такое вращение энергетически вполне вероятно, что и подтверждает высказанные выше предположения.

Схема реакции, учитывающая все сказанное, дана уравнениями (8.46) — (8.48). В них использованы следующие сокращения:

Cat_f — свободный катализатор;
Cat(H)(OH) — катализатор, который прореагировал с H_2, имеет один ион водорода, связанный с металлом, фенольную OH-группу в лиганде и одно свободное координационное место;
Cat(al)(OH) — катализатор, имеющий одну молекулу ал-

кена, внедренную в связь металл—Н, одну алкильную группу, связанную с металлом, и фенольную ОН-группу в лиганде.

$$\mathrm{Cat}_f + \mathrm{H_2} \overset{K_1}{\rightleftarrows} \mathrm{Cat(H)(OH)} \qquad (8.46)$$

$$\mathrm{Cat(H)(OH)} + \mathrm{S} \overset{K_2}{\rightleftarrows} \mathrm{Cat(al)(OH)} \qquad (8.47)$$

$$\mathrm{Cat(al)(OH)} \overset{k}{\rightarrow} \mathrm{Cat}_f + \text{алкан} \qquad (8.48)$$

Равновесие (8.46) описывает гетеролитическое расщепление водорода; равновесие (8.47) отвечает наблюдаемой изомеризации алкена, а реакция (8.48) ведет к образованию продукта — алкана, равно как и регенерации катализатора (снова с тетрадентатным лигандом саленом в экваториальной плоскости комплекса).

Скорость гидрированння r_H можно представить уравнением

$$r_\mathrm{H} = d\ [\text{алкан}]/dt = k\,[\mathrm{Cat(al)\,(OH)}]$$

Если общую начальную концентрацию катализатора $(\mathrm{Cat})_0$ разделить на ее составляющие $[\mathrm{Cat}]_0 = [\mathrm{Cat}]_f + [\mathrm{Cat(H)(OH)}] + [\mathrm{Cat(al)(OH)}]$, то получим следующие выражения:

$$[\mathrm{Cat(al)(OH)}] = K_2\,[\mathrm{Cat(H)(OH)}]\,[\mathrm{S}]$$

$$[\mathrm{Cat(H)(OH)}] = K_1\,[\mathrm{Cat}_f]\,[\mathrm{H_2}]$$

$$[\mathrm{Cat}_f] = [\mathrm{Cat}]_0/(1 + K_1\,[\mathrm{H_2}] + K_1K_2\,[\mathrm{H_2}]\,[\mathrm{S}])$$

В начальной стадии, когда $[\mathrm{S}] \simeq [\mathrm{S}]_0$,

$$r_\mathrm{H} = \frac{kK_1K_2\,[\mathrm{H_2}]\,[\mathrm{S}]_0\,[\mathrm{Cat}]_0}{1 + K_1\,[\mathrm{H_2}] + K_1K_2\,[\mathrm{H_2}]\,[\mathrm{S}]_0} \qquad (8.49)$$

Уравнение (8.49), действительно, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 8.8 — 8.10. Константы скорости и равновесия k, K_1 и K_2 легко рассчитать из наклона и пересечения экспериментальных прямых. Так, получим (при 20°С): $k = 6{,}2\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$; $K_1 = 3{,}6\cdot10^3$ л·моль$^{-1}$; $K_2 = 4{,}2$ л·моль$^{-1}$. Прямые на рис. 8.8 — 8.10 были рассчитаны по уравнению (8.49) с использованием указанных выше констант; это демонстрирует высокую согласованность трех серий экспериментальных данных, подтверждая тем самым схему реакции.

Схема (8.47), конечно, упрощенная версия внедрения, отдельные стадии которого не могут быть определены из кинетического исследования. Так, возможно, что алкен вступает и покидает комплекс многократно, прежде чем внедрение действительно состоится; это может означать, что формальная константа K_2 есть фактически произведение двух констант равновесия. Судя по сравнительно

низкому значению для k, стадией, определяющей скорость реакции, является последняя стадия процесса.

В целом Pd(сален) во многом, вероятно, похож на фермент гидрогеназу. Было даже сделано предположение [21], что и другие ферменты с ионом переходного металла тоже действуют по подобному механизму: анионы хелатирующего лиганда, т. е. S^-, O^-, COO^-, N^-, удаляются от металла, действуя как «оснóвное акцепторное место». Активация малых молекул, таких, как H_2, N_2, O_2, а возможно, и C—N-, C—H- и C—C-связей может проходить тогда через облегчаемое лигандом гетеролитическое расщепление, как это и предполагают для H_2 в присутствии Pd(салена).

8.2.4. Селективность и стереоспецифичность

Высокую селективность $RuH(Cl)L_3$ и $RhH(CO)L_3$ [где $L = P(C_6H_5)_3$] по отношению к алкенам-1 (разд. 8.2.1 и 8.2.2) обычно объясняют стерическими факторами. Было сделано предположение [34], что образование промежуточных плоскоквадратных частиц металлалкила [первая стадия уравнения (8.38)], при котором алкильная группа находится в *цис*-положении по отношению к двум *транс*-фосфиновым лигандам, сильно затруднено; другими словами, внедрение через четырехцентровое переходное состояние [схема (8.50)] трудно реализуемо, за исключением случаев, когда $R' = H$. (8.50)

R
R'
H
H
Ph₃P
H
Rh
OC
PPh₃

R
C
R'
C
H
Ph₃P
H
H
Rh
OC
PPh₃

R
R'
H
C
C
H
Ph₃P
H
Rh
OC
PPh₃

То же условие, по-видимому, приложимо и к образованию пентакоординационного промежуточного соединения при гидрировании с катализатором $RhClL_3$ (рис. 8.6), но этот комплекс эффективно гидрирует и алкены с внутренней двойной связью, и циклические алкены. Важной может оказаться разница в длинах М—Р-связей в октаэдрическом алкен-родиевом комплексе (рис. 8.6). Возможно, этот комплекс имеет несколько отличную от приведенной на рисунке конфигурацию, а именно с двумя фосфиновыми лигандами в *цис*-положении один к другому (это уменьшило бы препятствие для внедрения алкена):

H
L H
Rh
Cl
L

Имеются сведения о прочих многочисленных гомогенных катализаторах селективного гидрирования кратных связей в присутствии других, например, для сопряженных или ацетиленовых связей. Сведения о разнообразных процессах гидрирования приведены в обзоре Лайонса и сотр. [37].

Другой интересный аспект гидрирования — это стереоспецифичность, в частности проблема асимметрического гидрирования. В 1968 г. Хорнер и сотр. [38а] предложили использовать оптически активные фосфиновые лиганды, а Ноулс и Сабацкий [39а] дали в том же году первый пример каталитического гомогенного асимметрического гидрирования оптически неактивного субстрата. Позже многие авторы использовали катализаторы типа уилкинсоновского с «фосфином Хорнера», в котором $L = (C_6H_5)CH_3(C_3H_7)P^*$, для гидрирования α-фенилакриловой кислоты. Продукт гидрирования получался оптически активным

$$R{-}\underset{}{\overset{CO_2H}{\overset{|}{C}}}{=}CH_2 \xrightarrow[\text{Катализатор}]{H_2} R{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{CO_2H}{\overset{|}{C}}}{}^{*}{-}CH_3$$

В то время 5—15%-ный избыток энантиомера (оптический выход) считали значительным достижением [38б, 39а], но в настоящее время асимметрические синтезы существенно улучшились. Ноулс и сотр. [39б,в] использовали *о*-анизилциклогексилметилфосфин (I) или соответствующий дифосфин (II) в качестве хиральных лигандов и достигли при асимметрическом гидрировании α-ацетамидоакриловой кислоты избыток энантиомера в 80—96% (разд. 7.6.7).

$C_6H_{11}-P-CH_3$ (с о-метоксифенильной группой при P, $-OCH_3$) — I

$(C_6H_{11}-P-CH_2-)_2$ (с о-метоксифенильной группой при P, $-OCH_3$) — II

Другой хиральный дифосфиновый лиганд, введенный Каганом и сотр. [40], часто используют при асимметрическом гидрировании с родиевыми катализаторами типа уилкинсоновского. Это 2,2-диметил-4,5-бис(дифенилфосфинометил)-1,3-диоксолан

H_3C, H_3C, O, O, H, H, $CH_2P(C_6H_5)_2$, $CH_2P(C_6H_5)_2$

ДИОФ

Асимметрические синтезы с оптическими выходами более 90% — это уже приближение к выходам ферментативных процессов.

8.3. ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

8.3.1. Общие положения

Каталитическое окисление этилена до ацетальдегида (а высших алкенов — до кетонов и альдегидов) в гомогенном водном растворе на палладиево-медном катализаторе при 20—60°С известно как вакер-процесс, по названию компании, в которой в конце пятидесятых годов этот процесс был разработан Шмидтом и сотр. [41]. Наряду с гидроформилированием (гл. 10) этот процесс является одним из ранних примеров промышленного использования гомогенного катализа. В последующие годы значительное внимание исследователей было уделено реакционному механизму и возможностям влияния на состав образующихся продуктов. В недавнем обзоре Майтлиса [103] приведено большинство важнейших работ в данной области.

Основной процесс окисления описывается уравнением (8.51). Стехиометрическая реакция, в которой Pd(II) восстанавливается до металла, была описана еще в 1894 г. [41а]. Открытие Шмидта и сотр. заключалось в том, что они сумели окислить Pd(0) *in situ* действием $CuCl_2$ [уравнение (8.52)]. Этот факт в сочетании с простым окислением соли меди кислородом или воздухом [уравнение (8.53)] позволил использовать данную реакцию в промышленно важном производстве. Общая реакция окисления алкена воздухом приведена в суммарном уравнении (8.54).

$$PdCl_2 + C_2H_4 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd^0 + 2HCl \quad (8.51)$$

$$Pd^0 + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl \quad (8.52)$$

$$2CuCl + 2HCl + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad (8.53)$$

$$C_2H_4 + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3CHO \quad (8.54)$$

Окисление Pd^0 ионом Cu^{2+} облегчается присутствием избытка ионов Cl^-, так как окислительный потенциал $Pd^0 \rightarrow Pd^{2+}$ существенно понижается при образовании хлоро-комплекса ($[PdCl_4]^{2-}$), и делается возможным растворение металлического палладия [41а]. В промышленном процессе используют соотношение Cl^-/Pd примерно от 200 до 400 [41б]. Другие окисляющие агенты (Fe^{3+}, K_2CrO_7) тоже можно в принципе использовать, но все же Cu^{2+} предпочтительнее из-за легкости окисления Cu^+ кислородом. При исследовании механизма реакции часто берут *п*-бензохинон в качестве окислителя.

Вакер-процесс применим для большинства алкенов; в общем случае α-алкены дают метилкетоны (и некоторое количество альдегидов):

$$RCH{=}CH_2 \rightarrow RCOCH_3 \quad (8.55)$$

Замещенные алкены с электроноакцепторными группами (Y = = CN, NO_2) непосредственно при двойной связи присоединяют кислород к углероду, удаленному от этой группы:

$$YCH{=}CH_2 \rightarrow YCH_2CHO \quad (8.56)$$

Как будет видно в следующем разделе, наиболее важной стадией вакер-процесса является внедрение алкена в полярную связь $Pd^{\delta+}$—$OH^{\delta-}$, где направление присоединения кислорода [уравнения (8.55) и (8.56)] предсказывается правилом Марковникова (разд. 7.4.1).

Алкены с карбоксильной группой и винилгалогениды теряют заместитель в процессе реакции, давая метилкетоны:

$$RCH{=}CH{-}COOH \rightarrow RCOCH_3$$

$$RCCl{=}CH_2 \rightarrow RCOCH_3$$

Циклические алкены, вплоть до циклогептена, дают циклические кетоны

$$(CH_2)_n\!\left(\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right) \longrightarrow (CH_2)_n\!\left(\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right)$$

Диеновые углеводороды реагируют с миграцией двойной связи:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CHO$$

Высшие алкены требуют более высоких температур [41a]. Они имеют тенденцию давать смесь кетонов (по причине миграции двойной связи). Имеются сообщения, что изомеризацию можно уменьшить в смесях воды с диметилформамидом: так, из додецена-1 с 87%-ным выходом и 96%-ной селективностью при 60°C был получен додеканон-2 [42].

Если этилен окислить в уксусной кислоте в качестве растворителя, то получается винилацетат, хотя и с примесью побочных продуктов [103]. Есть данные о том, что в этом же растворителе окисление проходит путем внедрения этилена в ацетокси-палладиевую связь, с последующим элиминированием β-атома водорода

$$PdOCCCH_3 + C_2H_4 \rightarrow PdCH_2CH_2OCOCH_3 \rightarrow PdH + CH_2{=}CHOCOCH_3$$

8.3.2. Механизм вакер-процесса

Уравнение (8.51) описывает общий процесс окисления этилена, не учитывая отдельные стадии, протекающие у металлического центра. Несколько групп исследователей, особенно Шмидта, Моисеева, Генри [41, 43, 44], детально исследовали механизм этих реакций. Наиболее важные их выводы, как и невыясненные вопросы, описаны ниже.

Общая экспериментальная скорость реакции описывается уравнением (8.57), она пропорциональна концентрациям катализатора и субстрата; реакция ингибируется ионами H^+ и Cl^-.

$$r_{Ox} = -\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{k\,[PdCl_4^{2-}]\,[C_2H_4]}{[H^+]\,[Cl^-]^2} \qquad (8.57)$$

На начальной стадии происходит очень сильное поглощение этилена, затем этилен поглощается медленнее. Объем поглощаемого вначале этилена превышает количество, необходимое для насыщения реакционного раствора этиленом (установлено в отсутствие палладиевой соли). Это четко свидетельствует об образовании этилен-палладиевого комплекса. Избыточный объем поглощаемого этилена уменьшается по мере увеличения в растворе концентрации ионов Cl^-, но на него не влияет изменение концентрации кислоты. Довольно правдоподобное объяснение этого заключается в том, что начальную реакцию можно представить равновесной реакцией обмена лигандов

$$[PdCl_4]^{2-} + C_2H_4 \overset{K_1}{\rightleftarrows} [PdCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^- \qquad (8.58)$$

Очевидно, избыток хлор-ионов сдвигает равновесие влево. Последующее более медленное поглощение этилена определяется урав-

нением скорости (8.57). Если предположить, что плоскоквадратный комплекс $[PdCl_3(C_2H_4)]^-$ является основным промежуточным соединением в общем процессе, то становится понятным дополнительное ингибирование Cl^--ионами [уравнение (8.57)] и H^+-ионами в результате следующих двух равновесий:

$$[PdCl_3(C_2H_4)]^- + H_2O \overset{K_2}{\rightleftarrows} [PdCl_2(H_2O)(C_2H_4)] + Cl^- \quad (8.59)$$

$$[PdCl_2(H_2O)(C_2H_4)] \overset{K_3}{\rightleftarrows} [PdCl_2(OH)(C_2H_4)]^- + H^+ \quad (8.60)$$

Следующей, определяющей скорость реакции стадией будет внедрение этого координационно связанного алкена в связь Pd—OH с образованием палладийорганического промежуточного соединения

$$[PdCl_2(C_2H_4)(OH)]^- \xrightarrow[\text{медленно}]{k_4} [PdCl_2(CH_2CH_2OH)]^- \quad (8.61)$$

(Последнюю стадию иногда называют *оксипалладированием* алкена.) Затем быстрое разложение последнего продукта дает альдегид и металлический палладий

$$[Cl_2PdCH_2CH_2OH]^- \xrightarrow{\text{быстро}} CH_3CHO + Pd^0 + HCl + Cl^- \quad (8.62)$$

Детали именно этой реакции до сих пор являются предметом разнообразных спекуляций. Существует доказательство (см. ниже), что имеет место перенос водорода от β-атома углерода к α-атому углерода у палладия; предполагается также, что происходит взаимодействие металл—водород

$$\left[Cl_2PdCH_2CH_2OH\right]^- \rightleftarrows \left[\begin{matrix} H_2C{=}CHOH \\ \vdots \\ Cl_2PdH \end{matrix}\right]^- \quad (8.63)$$

$$\longrightarrow \left[Cl_2PdCH(CH_3)OH\right]^- \longrightarrow CH_3CHO + Pd^0 + HCl + Cl^-$$

Некоторые данные о заключительной реакции, равно как и о стадии, определяющей скорость реакции [уравнение (8.61)], были получены из работы с дейтерированным этиленом. Окисление C_2D_4 дает только CD_3CDO, указывая, что превращение по уравнению (8.63) идет посредством гидридного сдвига. Можно было бы ожидать проявления кинетического изотопного эффекта, но общая скорость реакции по существу одинакова как для C_2H_4, так и для C_2D_4; это указывает на то, что разрыв связи М—Н не является стадией, определяющей скорость реакции, и что гидридный сдвиг

происходит после медленной стадии. Все это указывает, что именно внедрение олефина [уравнение (8.61)] и есть медленная стадия реакции. По-видимому, изотопный эффект переноса β-атома водорода не может быть установлен кинетическими измерениями при данных условиях, но его можно определить сравнительным методом — путем окисления CHD=CHD и определения соотношения CH_2DCDO и CHD_2CHO в продукте реакции

$$Pd(II) + CHD{=}CHD \xrightarrow{H_2O} PdCHDCHDOH \begin{cases} \xrightarrow{\text{H-сдвиг}} CH_2DCDO \\ \xrightarrow{\text{D-сдвиг}} CHD_2CHO \end{cases}$$

Было получено значение изотопного эффекта $k_H/k_D = 1{,}7$; такая сравнительно малая величина соответствует согласованной реакции (разд. 7.4.2).

Если принять реакционную схему, представленную уравнениями (8.58) — (8.62), то общая скорость реакции окисления будет иметь вид

$$r_{Ox} = -\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_4[PdCl_2(OH)(C_2H_4)]^- \qquad (8.64)$$

(так как все последующие стадии являются быстрыми реакциями). Подставив в уравнение (8.64) вместо концентрации алкенокси-палладиевого комплекса константы из уравнений (8.58) — (8.60), получим

$$r_{Ox} = k_4K_1K_2K_3[H_2O]\frac{[PdCl_4^{2-}]_{eq}[C_2H_4]_{eq}}{[H^+][Cl^-]^2} \qquad (8.65)$$

Это выражение находится в соответствии с экспериментальным выражением для скорости (8.57), за исключением того, что в уравнение (8.65) входят равновесные концентрации $[PdCl_4]^{2-}$ и C_2H_4. Если определять скорость окисления при постоянном давлении этилена, то $[C_2H_4]_{eq}$ определяется растворимостью этилена в реакционной смеси и может быть измерена и в отсутствие палладиевой соли. Однако $[PdCl_4{}^{2-}]_{eq}$ — это сложная функция от $[PdCl_4^{2-}]_0$, давления этилена, а также от $[H^+]$ и $[Cl^-]$; ее можно получить из уравнений (8.58) — (8.60). Все это делает равенство (8.65) довольно громоздким по форме и поэтому бесполезным для практического использования.

Некоторое упрощение может произойти в экстремальном случае, когда $[C_2H_4] \ll [Pd]$ и, следовательно, $[PdCl_4^{2-}]_{eq} \sim [PdCl_4^{2-}]_0$. Но при этих условиях было найдено отклонение от сравнительно простого выражения для скорости реакции (8.57) [44]. Общая скорость дается двухчленным равенством

$$r_{Ox} = \frac{k_1\,[PdCl_4^{2-}]\,[C_2H_4]}{[H^+]\,[Cl^-]^2} + \frac{k_2\,[PdCl_4^{2-}]^2\,[C_2H_4]}{[H^+]\,[Cl^-]^3}$$

Было сделано предположение, что уравнение (8.57) действительно только при низких концентрациях палладия. Второй член, квадрат $[PdCl_4^{2-}]$, был интерпретирован как влияние некоего другого пути получения ацетальдегида (а именно через димерный палладиевый комплекс).

Еще один вопрос требует дополнительного комментария. Это замещение Cl^- на OH^- [уравнения (8.59) и (8.60)], которое предположительно затрагивает Cl-лиганд в *транс*-положении по отношению к этилену, по причине сильного *транс*-эффекта координированных алкенов (разд. 7.6.2). С другой стороны, внедрение [уравнение (8.61)] требует взаимного *цис*-положения для алкена и OH-лиганда (согласно современным представлениям*). Предполагают, что значительная концентрация *цис*-молекул обеспечивается обратимой изомеризацией, которая идет через образование промежуточного пентакоординационного соединения по уравнению (8.60)

* Недавно, правда, появилось сообщение [45а], что очень медленное внедрение этилена происходит при суспендировании [*транс*-PtH-(ацетон)-L—L]$^+$[BF_4]$^-$ в ацетоне и последующей обработке суспензии этиленом (1,2 атм) в течение 12 ч; L—L — это жесткий бидентатный лиганд, по соображениям стерического порядка занимающий только *транс*-положение в плоскоквадратном Pt(II)-комплексе. Следовательно, внедрение происходит при условиях, когда водород и алкен не могут находиться в *цис*-положении; предположительно алкен координируется аксиально до внедрения (см. также [45б]).

Хорошо известно (разд. 7.6.2), что способность таких лигандов, как этилен, к обратному донорному взаимодействию стабилизует пятикоординационные d^8-комплексы. Согласно реакциям уравнений (8.58 — 8.62) происходит взаимодействие координированного OH^- с координированным же алкеном. Сделано предположение (см. разд. 7.4.5 и ссылки в этом разделе) также и о возможности внешней нуклеофильной атаки координированного алкена свободной OH^--группой из раствора. Однако, как это было показано Генри [44], свободная OH^--группа не может существовать продолжительное время в кислых условиях вакер-процесса, и, следовательно, координационный механизм более вероятен.

8.4. ДИМЕРИЗАЦИЯ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

8.4.1. Общие положения

Весь каталитический цикл этих реакций заключается в двух отдельных стадиях, а именно во внедрении алкена в M—R-связь (разд. 7.4.1)

$$\begin{array}{c} \diagdown\;\;\diagup \\ C{=}C \\ \diagup\;\vdots\;\diagdown \\ M{-}R \end{array} \xrightarrow{k_p} M{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}R \qquad (8.66)$$

(где R — водород или алкил) и в переносе β-атома водорода (разд. 7.4.2)

$$MCH_2CH_2R \xrightarrow{k_{tr}} MH + CH_2{=}CHR \qquad (8.67)$$

Относительные скорости этих двух реакций и определяют молекулярную массу продукта. Если $r_p \gg r_{tr}$, то произойдет большое число актов внедрения (полимеризация, рост цепи) до обрыва роста молекулы посредством переноса β-атома водорода и получится высокомолекулярный полимер. Если же $r_{tr} \gg r_p$, то продукт реакции будет преимущественно димерным, а при $r_{tr} \simeq r_p$ следует ожидать олигомерных продуктов.

Укажем несколько общих факторов, влияющих на относительные скорости роста цепи и переноса атома водорода. Так, донорные лиганды увеличивают, а акцепторные лиганды уменьшают соотношение r_p/r_{tr}, а следовательно, и молекулярную массу продукта. Для одного и того же металла при более высокой степени окисления отношение r_p/r_{tr} уменьшается. Более подробное объяснение этого явления было приведено в разд. 7.6.4. Все же влияние большинства важнейших факторов, как и типа переходного металла, и по сей день еще определяется эмпирическим путем. В целом переходные металлы VIII группы благоприятствуют переносу β-атома

водорода, и, следовательно, большинство катализаторов димеризации выбирают именно из этой группы. И наоборот, катализаторы для полимеризации алкенов обычно выбирают из переходных металлов IV—VI групп (некоторые исключения рассмотрены в дальнейших разделах).

К настоящему времени известно множество катализаторов димеризации, олигомеризации или полимеризации алкенов. Кроме свободного места, необходимого для координации алкеновой молекулы, катализатор должен еще иметь у металла активный лиганд R [уравнение (8.66)]. Известны несколько приемов для активации M—R σ-связи:

а) Активация стабильной M—R-связи путем комплексообразования с кислотой Льюиса, в частности с алюминийорганическими галогенидами (пример приведен на рис. 7.14).

б) Образование M—R-связи *in situ* (одновременная активация) из соли переходного металла и металлорганического соединения (разд. 7.5.2).

в) Образование гидрида металла путем окислительного присоединения HCl или органической кислоты; этот прием, по-видимому, ограничивается d^8- и d^{10}-металлами VIII группы, например Rh(I) [101] или Ni(0) [46].

Как это и следовало ожидать из сравнения координационной способности (разд. 7.2.1), только этилен и монозамещенные алкены с концевой связью охотно вступают в реакции, обсуждаемые в следующих разделах. Циклические алкены, такие, как циклогексен или циклооктен, тоже реагируют, но медленно, в то время как дизамещенные алкены или алкены с внутренней двойной связью не реагируют вовсе (если только они не являются особенно напряженными). Несимметричные алкены (пропилен) образуют разные продукты в зависимости от того, внедряется ли мономер согласно или против правила Марковникова (разд. 7.4.1). Введение громоздких лигандов, особенно третичных фосфинов, иногда способствует селективному образованию одного определенного изомера. С оптически активными лигандами в комплексе, например при димеризации оптически неактивных мономеров, можно провести даже асимметрические синтезы.

8.4.2. Димеризация алкенов

Димеризация этилена, пропилена и высших α-алкенов, так же как и их содимеризация, проходит в присутствии большого числа каталитических систем. Некоторые из них — типичные системы Циглера (разд. 7.5.2), например ацетилацетонат кобальта — триэтилалюминий [47]; в других активные частицы образуются путем окислительного присоединения HCl, например к Rh(I) [101]. Очень часто в бесчисленных «рецептах» для получения каталитических

систем природа активного центра даже и не идентифицируется; рассмотрение этих проблем читатель может найти в обзоре [104].

Действие большинства высокоактивных катализаторов димеризации этилена и пропилена основано на соединениях никеля, особенно на π-аллилгалогенидах никеля. Эти катализаторы первыми исследовали Вилке, Богданович и их сотр. [48]; здесь они будут рассмотрены детально. Такие катализаторы обычно составляют из π-аллилгалогенида никеля и кислоты Льюиса (галогенид алюминия или алкилалюминий); π-аллилгалогениды никеля и сами несколько активны, по крайней мере при высоких температурах и давлении. Добавление кислоты Льюиса приводит к сильной активизации катализатора, который начинает димеризовать этилен и пропилен даже при —30 или —40°С и давлениях ниже атмосферного с высокой скоростью.

π-Аллилгалогениды никеля являются мостиковыми димерами. Полагают, что в активированных кислотой Льюиса системах после раскрытия мостиковых связей одна из электронных пар галогенида переходит в общее владение с алюминиевым компонентом

$$(\pi\text{-}C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)_2Ni(\pi\text{-}C_3H_5) + 2\,AlX_3 \longrightarrow 2\,(\pi\text{-}C_3H_5)Ni{-}Cl{\cdot}AlX_3 \quad (8.68)$$

При этом у никеля образуются свободные координационные места. Если эти места занимают электроноакцепторы (например, CO при соотношении CO : Ni = 2 : 1), то система становится неактивной. Если одно место занимает фосфиновая молекула, то система остается активной, и течение каталитической реакции можно даже контролировать (см. ниже), изменяя природу фосфина. Трехмерная структура комплекса такого типа приведена на рис. 8.12. Молекула фосфина координационно связана с центральным атомом никеля, а молекула кислоты Льюиса — с атомом галогена в π-аллилгалогениде никеля.

Было показано, что следующей стадией [48б] после присоединения алкена к каталитической системе является превращение π-аллильной группы, протекающее предположительно по уравнению (8.69)

$$L_nNi{-}(\pi\text{-allyl}) + {>}C{=}C{<} \longrightarrow L_nNi(\leftarrow{>}C{=}C{<}){-}C{-}C{=}C \longrightarrow \quad (8.69)$$

$$L_nNi{-}C{-}C{-}C{-}C{=}C \longrightarrow L_nNiH + C{=}C{-}C{-}C{=}C$$

(По поводу π—σ-превращения аллильного лиганда см. разд.7.2.2.)

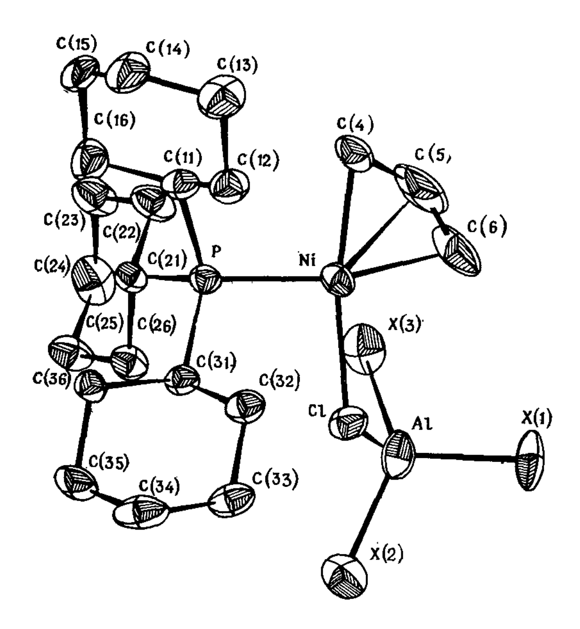


Рис. 8.12. Молекулярная структура комплекса, включающего η^3-аллилникельхлорид, трициклогексилфосфин и дихлорид метилалюминия [48в].

Последовательность реакций уравнения (8.70) и есть каталитический цикл, в котором первая стадия — это внедрение мономера (этилена или пропилена) по связи металл — Н; перенос β-атома водорода на этой стадии регенерирует гидрид металла и мономерный алкен. Таким образом, первая стадия обратима и может проходить многократно до того, как произойдет вторая стадия роста. Перенос β-атома водорода после второй стадии дает димерный продукт плюс гидрид металла, который и продолжает каталитический цикл

$$L_nNi{-}H \; \underset{}{\overset{\pm\, >C{=}C<}{\rightleftharpoons}} \; L_nNi{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H$$

$$L_nNi{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \xrightarrow{+\, >C{=}C<} L_nNi{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \xrightarrow{-\, >C{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H} L_nNi{-}H \qquad (8.70)$$

Предполагают, что активный центр, как таковой, отличается от π-аллильного комплекса, приведенного на рис. 8.12, только тем, что в каталитическом центре два координационных места заняты алкеном и атомом водорода (или алкилом) вместо π-аллильной

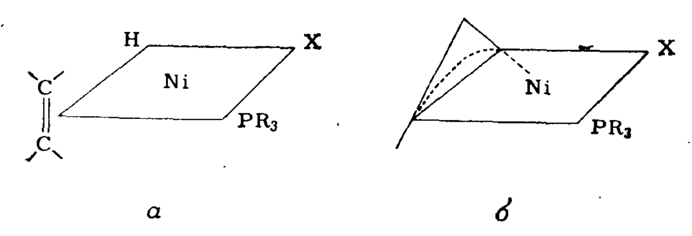


Рис. 8.13. Предполагаемая структура никелевого катализатора, модифицированного фосфином (*а*), по сравнению со структурой π-аллильного комплекса, приведенного на рис. 8.12 (*б*).
X = [Cl · AlX_3].

группы (см. рис. 8.13). (Положения водорода и алкена могут быть и обратными [48г].)

Димеризация этилена по уравнению (8.70) дает в качестве начального продукта бутен-1. Однако по существу все катализаторы димеризации являются также и эффективными катализаторами изомеризации, и в большинстве случаев получается равновесная смесь бутенов*. Крамером [101] было установлено, что алкен внедряется в М—Н-связь быстрее, чем в М—R-связь. Хотя это и наблюдалось для частного случая димеризации этилена на родиевом катализаторе, все же для димеризации алкенов второе внедрение мономера, возможно, является определяющей скорость реакцией.

Для случая димеризации пропилена на комплексе переходного металла возможно уже четыре типа реакций в зависимости от ориентации мономера (так называемая *региоспецифичность*) на каждой из двух стадий внедрения; все они приведены на рис. 8.14.

Из рис. 8.14 видно, что, например, путь *б—б* дает после отщепления β-атома водорода 2-метилпентен-1 (2МП 1), который может изомеризоваться в 2-метилпентен-2 (2МП 2). Путь *а—б* дает два изомерных 2,3-диметилбутена (2,3 ДМБ) и т. д. В целом результаты реакций, приведенных на рис. 8.14, можно просуммировать следующим образом:

а — а: 4МП 2 (4МП 1) → 2МП 2

а — б: 2,3 ДМБ

б — а: Линейные гексены

б — б: 2МП 1 → 2МП 2

* Равновесные концентрации трех линейных бутенов были измерены Бенсоном и сотр. [49] в интервале температур 87—332°С. При 100°С присутствуют: 8% бутена-1; 26% *цис*-бутена-2; 66% *транс*-бутена-2. Экстраполяция к комнатной температуре дает следующие примерные значения: 4% бутена-1; 22% *цис*-бутена-2; 74% *транс*-бутена-2. Равновесный состав при —20°С был измерен Богдановичем и Карманном [48а]: 1,7% бутена-1; 19,5% *цис*-бутена-2; 78,8% *транс*-бутена-2.

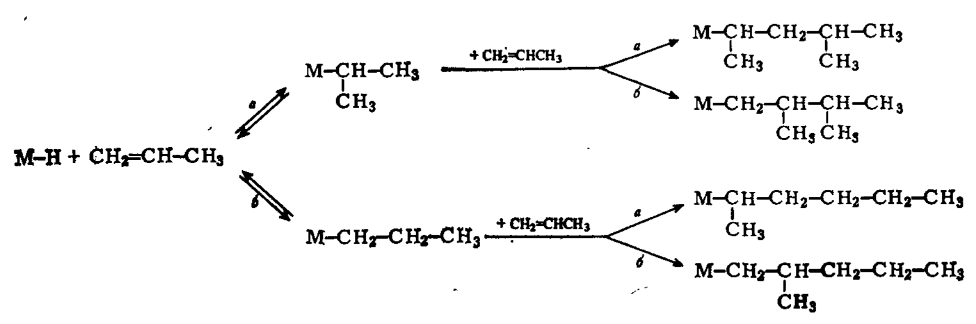


Рис. 8.14. Схема реакции димеризации пропилена в присутствии переходного металла М.

Следовательно, образование изомеров 4МП 2, 2,3 ДМБ, линейных C_6 и 2МП 1 характерно для одного пути реакции, а образование 2МП 2 отражает тенденцию каталитической системы к изомеризации (без различия между путями *а—а* и *б—б*).

Исследования Вилке и сотрудников катализатора, упомянутого в уравнениях (8.68) — (8.70), так же как и другие работы с никелевыми катализаторами [50], показали, что в отсутствие особых пространственных эффектов путь *а—а* образования 4-метилпентенов значительно преобладает; по-видимому, внедрение мономера по типу *а* выгоднее. Такой тип внедрения был охарактеризован в разд. 7.4.1 как протекающий против правила Марковникова. Возможное объяснение его преобладания в определенных случаях следующее: металлы VIII группы, богатые электронами и находящиеся в низшем состоянии окисления, по-видимому, обращают поляризацию двойной связи главным образом за счет обратного донорного взаимодействия с антисвязывающей π^*-орбиталью алкена; данные табл. 8.5 подтверждают сказанное [57г].

Внедрение по Ti—R-связям (один *d*-электрон или нет такового, обратное донорное взаимодействие отсутствует) протекает по правилу Марковникова (путь *б*), в то время как для ряда металлов VIII группы в низшем состоянии окисления алкен внедряется вопреки данному правилу. Следует, однако, заметить, что эта тенденция реализуется не без исключения. Так, внедрение α-алкенов в Pd—OH-связи в водном растворе вакер-процесса (разд. 8.3.1) в принципе следует правилу Марковникова. Предположительно, отсутствие донорных лигандов препятствует обратному донорному взаимодействию [уравнение (8.61)]. Имеется сообщение [56] также и о внедрении пропилена в Pt—H-связь комплекса *транс*-$PtHCl[P(C_2H_5)_3]_2$ по правилу Марковникова; в данном случае, однако, стерические препятствия, образуемые двумя фосфиновыми лигандами, могут ингибировать образование изопропильных групп [57г].

Таблица 8.5

Внедрение олефина по связям M—R

R = H, алкил, арил; *а* — против правила Марковникова; *б* — по правилу Марковникова

Связь M — R	Субстрат	Температура, °C	Продукт	Тип внедрения	Литература
Ti(III)—R	Пропилен	<80	Полимер	..*ббб*..	51
Ti(IV)—R	Бутен-1	—70	2-Этилгексен-1 (88%)[a]	*бб*	52
Ti(IV)—R	Пентен-1	—70	2-*н*-Пропилгептен-1(90%)[a]	*бб*	52
Ti(IV)—R	Гексен-1	—70	2-*н*-Бутилоктен-1 (90%)[a]	*бб*	52
Ni(II)—H	Пропилен	30—40	$NiCH(CH_3)_2$ (70—80%)	*а*	48б
Co(I) — H	»	26	$CoCH(CH_3)_2$ (70%)	*а*	53
Pd—R	»	30	$PdCH(CH_3)CH_2R$(84%)	*а*	54
Rh(III?)—R	»	40	4-Метилпентен-2 (60%)	*аа*	55,104
Ir(III?) — R	»	40	4-Метилпентен-2 (60%)	*аа*	55

[a] Относится к димерной фракции продукта.

Вилке и сотрудники в процессе димеризации пропилена на π-аллилникелевой каталитической системе [уравнения (8.68) — (8.70)] обнаружили важное стерическое влияние лиганда именно такого типа. Они нашли, что очень громоздкие фосфиновые лиганды, такие, как C_2H_5P(*трет*-$C_4H_9)_2$ или (*изо*-$C_3H_7)_3P$, могут заставить реакцию протекать по пути *а—б* с образованием преимущественно (>70%) 2,3-диметилбутена [48б]. С (*изо*-$C_3H_7)_2P$(*трет*-C_4H_9) была достигнута даже 96%-ная селективность образования этого димера, хотя и при более низкой температуре (—60°С) [48г]. Для объяснения такого необычного течения реакции было сделано предположение, что после первого внедрения мономера по связи Ni—H (по пути *а*) вновь образованная изопропильная группа плюс триалкилфосфиновый лиганд образуют некую матрицу, которая позволяет второй молекуле мономера вступать только по одному-единственному пути, а именно по пути *б*.

2,3-Диметилбутены, получаемые по реакции *а—б*, — очень интересные промежуточные соединения; их можно прогидрировать в 2,3-диметилбутан, обладающий хорошими антидетонационными свойствами, или дегидрировать в 2,3-диметилбутадиен, который можно использовать и в полимеризации, и для синтезов Дильса—Альдера и т. п. [48б].

Очень высокая селективность (>90%), достигаемая другой, необычной последовательностью реакций *б—а*, была найдена при использовании палладиевых катализаторов [55, 57]. Так, Pd(II)-

ацетилацетонат (в присутствии алкилалюминия и фосфина) дает каталитическую систему, на которой пропилен димеризуется преимущественно до линейных гексенов при сравнительно низкой скорости реакции [57в]. Опять-таки определяющей является особенность структуры фосфорсодержащего лиганда (табл. 8.6).

Таблица 8.6

Димеризация пропилена на Pd—Al-катализаторах в присутствии фосфорорганических добавок

$[Pd(acac)_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$; $[C_2H_5AlCl_2] = 22 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$; [P] : [Pd] = 2; [пропилен] = 1,3 моль·л$^{-1}$; $T = 20°C$; $t = 3$ ч [57в]

Фосфорорганическая добавка	Конверсия, %	Селективность, %		
		линейные гексены	метилпентены	диметилбутены
$(н\text{-}C_4H_9)_3P$	4	95,1	4,9	—
$(C_6H_5)_3P$	4	81,8	18,2	—
$(C_6H_5O)_3P$	12	23,6	68,2	8,2

Причиной образования линейных гексенов по пути *б—а* являются именно пространственные факторы, поскольку электронная структура каталитического центра влияет одинаково на обе стадии реакции. Было сделано предположение и для данной системы, что первая стадия проходит по более выгодному пути *а*, но затем объединенное действие образующейся объемистой изопропильной группы плюс окружающих металл лигандов оказывает влияние на вторую стадию реакции. Благодаря обратимости первой стадии менее выгодный (более медленный) путь *б* может приобрести известное значение. Внедрение первой молекулы мономера дает менее объемистую *н*-пропильную группу, которая позволяет уже второй стадии реакции протекать в соответствии с электронным влиянием, т. е. по пути *а* (рис. 8.14). Сравнение данных, полученных с трибутил- и трифенилфосфинами (табл. 8.6), подчеркивает пространственный характер влияния фосфина. Существенно отличающиеся по электронодонорной способности первые два фосфина занимают вполне сравнимое пространство; скорость реакции и соотношение продуктов, получаемых в их присутствии, близки. Низкие скорости реакции указывают на то, что катализатор большее время находится в неактивной форме присоединенным к изопропильной группе, а менее громоздкий фосфитный лиганд не может обеспечить достаточного энергетического барьера.

Важно также и соотношение P : Pd; наилучшие результаты получаются при соотношении, равном двум. При более низких

соотношениях неактивный объемистый коллоидный Pd^0 образуется даже при низких концентрациях алкилалюминия. При P : Pd $\gg$ 5 каталитической активности не наблюдается совсем, предположительно вследствие блокирования свободных мест в каталитическом центре.

Сравнительно высокие соотношения Al : Pd необходимы потому, что образование каталитических частиц — процесс равновесный. Найдено, что оптимальные соотношения $5 \leqslant$ Al : Pd $\leqslant 25$ (самое оптимальное $\sim$20). Именно при указанных соотношениях наблюдали полосу поглощения при 25 600 $см^{-1}$, свидетельствующую, по-видимому, о присутствии алкилалюминия в комплексе. На основании этих данных и по аналогии с другими циглеровскими каталитическими системами (рис. 7.14) для активного центра была предложена такая структура:

Следовало бы перечислить отдельные стадии, приводящие к образованию подобных частиц, но такая последовательность реакций известна для образования *in situ* циглеровских катализаторов (разд. 7.5.2): ацетилацетонатные лиганды замещаются хлор-лигандами (из этилалюминийхлорида); последующий обмен одного хлора на этильную группу приводит к образованию алкилпалладия, который и дает гидрид (после удаления β-атома водорода). Второй атом хлора идет на образование мостика с алюминием, а фосфиновые лиганды удерживают комплекс в растворе [57в].

К сожалению, такая линейная димеризация не реализуется при димеризации других алкенов (например, бутена-1 в линейные октены) по той простой причине, что палладиевый катализатор весьма эффективно изомеризует как алкены с концевой, так и с внутренней двойной связью; непременным следствием будет медленное течение реакции и образование разветвленных димеров.

Необходимо упомянуть новое интересное направление в области каталитической димеризации алкенов, а именно асимметрический синтез с образованием C—C-связи (в разд. 8.2.4 уже были рассмотрены примеры асимметрического гидрирования); это реакция содимеризации норборнена или норборнадиена с этиленом по Вилке, Богдановичу и сотр. [48в]. Никелевая каталитическая система была модифицирована [уравнение (8.68)] фосфинами, содержащими хиральные атомы углерода [(—)диментилизопропилфосфин]. Было найдено, что норборнен и этилен содимеризуются в хлор-

бензоле с образованием оптически активного *экзо*-(+)-2-винилнорборнана в качестве первичного продукта. Этилен присоединяется только со стороны менее экранированной норборненовой С=С-двойной связи

$$+\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \qquad \longrightarrow$$

Часть продукта изомеризуется в 2-этилиденнорборнан, и в этой реакции хиральный центр при C^2 исчезает; зато остаются центры при атомах C^1 и C^4, сохраняя тем самым общую хиральность молекулы. Благодаря тому что норборненовая двойная связь активирована напряжением в самом кольце, данный вид содимеризации проходит при очень низкой температуре. Оптический выход увеличивается по мере понижения температуры, и при —97°С достигает 80,6%.

В настоящее время выбор оптически активного лиганда происходит чисто эмпирическим путем, но, по-видимому, со временем накопление экспериментальных данных позволит коррелировать конфигурацию катализатора и структуру оптически активного продукта реакции. Видимо, станет возможным получение «заранее скроенных» асимметрических катализаторов [48в].

8.4.3. Олигомеризация и полимеризация алкенов

Катализаторы для олигомеризации и полимеризации алкенов в общем случае являются производными переходных металлов IV—VI групп, в частности Ti, V, Cr, Zr. Наиболее важные растворимые катализаторы — это катализаторы типа циглеровских систем (разд. 7.5.2). В данном разделе будет обсуждено несколько Ti—Al-систем, приготовляемых из соединений Ti(IV) и галогенидов алкилалюминия. В качестве рабочей гипотезы примем следующую общую структуру для рассматриваемых катализаторов:

где R — алкил или растущая цепь; L — меняющиеся лиганды и □ — вакантное координационное место (разд. 7.5.2 и 7.5.3). Трехцентровые мостиковые связи между титаном и алюминием были доказаны (рентгеноструктурным анализом [58]) только для определенных Ti(III)—Al-комплексов, получаемых из катализаторов путем термического разложения, так, как это было описано в разд. 7.6.3 [уравнение (7.24)]. Тем не менее именно такие мостиковые связи, как предполагается, присутствуют также и в каталитически активном Ti(IV)-комплексе, который недостаточно стабилен для исследования методом рентгеноструктурного анализа.

Относительные скорости роста цепи и переноса цепи r_p/r_{tr} и, следовательно, молекулярные массы продукта можно сильно варьировать при помощи различных лигандов. В табл. 8.7 приведены

Таблица 8.7

Олигомеризация и полимеризация этилена на системе Ti—Al в бензоле

$T = 5°C$; давление этилена 1 атм [105]

Соединение титана	Алюминийорганическое соединение	Олигомер, %	Твердый полимер, %
$TiCl_4$	$C_2H_5AlCl_2$	92	8
$(C_2H_5O)TiCl_3$	$C_2H_5AlCl_2$	77	23
$(C_2H_5O)_3TiCl$	$C_2H_5AlCl_2$	56	44
$(C_2H_5O)_4Ti$	$C_2H_5AlCl_2$	31	69
$TiCl_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	30	70
$(C_2H_5O)TiCl_3$	$(C_2H_5)_2AlCl$	10	90

продукты реакций этилена на разных катализаторах Циглера, в которых варьируются лиганды, связанные как с титановой, так и с алюминиевой компонентой. Было проведено грубое фракционирование на олигомерную (растворимую в бензоле) и полимерную (осаждаемую из реакционной смеси) фракции.

Средняя молекулярная масса продукта отчетливо возрастает

с увеличением числа донорных групп лигандов в системе. Интересно, что замещение при алюминии одного хлора на этильную группу так же сказывается на молекулярной массе продукта, как и замещение при титане четырех атомов хлора на этоксильные группы (см. разд. 7.6.2 об относительной донорной способности C_2H_5O, C_2H_5 и Cl).

Наиболее впечатляющие результаты при олигомеризации этилена получаются при производстве линейных низкомолекулярных α-алкенов, которые в последнее время получили очень важное промышленное значение. Причина частично в развитии таких процессов, как вакер-процесс (разд. 8.3) или оксо-синтез (гл. 10), частично в повышении требований к биоразложению моющих средств, пластификаторов или присадок к резинам и топливам. Однако производству линейных продуктов серьезно мешает то обстоятельство, что α-алкены, образующиеся при олигомеризации этилена, в состоянии конкурировать с исходным этиленом за координационные места при переходном металле. Несмотря на то что координационная способность с увеличением молекулярной массы падает, все же накапливаемый (при высоких степенях превращения) в реакционном растворе бутен-1 становится серьезным конкурентом для этилена, особенно при высоких температурах, когда растворимость этилена в реакционной смеси существенно понижается.

Внедрение α-алкенов в растущую цепь приводит к образованию разветвленных молекул; в большинстве случаев это ограничивает полезную конверсию до 10—15 молей этилена на литр реакционного раствора. Более того, если после такой полимеризации еще имеет место и перенос β-атома водорода, то образуются [уравнение (8.71)] и нежелательные винилиденовые концевые группы, как это показано на примере бутена-1:

$$\mathrm{TiR + CH_2{=}CH{-}CH_2CH_3 \rightarrow TiCH_2CHR{-}CH_2CH_3 \rightarrow}$$
$$\mathrm{\rightarrow TiH + CH_2{=}CRCH_2CH_3} \qquad (8.71)$$

Не учитывая таких тривиальных способов, как низкие конверсии и высокая концентрация этилена, потенциальным методом для предотвращения вступления α-алкенов в цепь, по-видимому, является использование высокой координирующей способности этилена; речь идет об увеличении электронной плотности на металле (путем систематического варьирования лигандов при нем) до такой степени, чтобы только этилен был бы способен с ним координироваться.

Так, донорные лиганды проявляют тенденцию удерживать степень разветвления на низком уровне; как это видно из табл. 8.7, они одновременно способствуют и увеличению молекулярной массы продукта реакции. Температура оказывает влияние на молекулярную массу (без существенных изменений электронного состояния

координационного центра). Поскольку энергия активации переноса β-атома водорода ниже, чем энергия активации роста цепи [105], молекулярная масса продукта уменьшается при понижении температуры. В табл. 8.8 приведена попытка оптимизировать процесс путем понижения температуры до —20°C, а также варьирования давления этилена и типа лигандов, для того чтобы получить низкомолекулярные линейные α-алкены.

Таблица 8.8

Олигомеризация этилена [59]

$[Ti] = 20 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$; $[C_2H_5AlCl_2]:[Ti] = 5$;
$T = -20°C$; растворитель—толуол

Соединение титана	Давление этилена, атм	Конверсия, моль·л$^{-1}$	Олигомер, %	α-Алкены, %[a]
$TiCl_4$	6	10,8	100	34
$(C_2H_5O)_3TiCl$	3	13,5	96	50
$(C_2H_5O)_3TiCl$	6	10,6	99	85
$(C_2H_5O)_3TiCl$	12	13,0	99	93

[a] В составе олигомера.

Другой пример олигомеризации алкена (именно пропилена) на катализаторах типа циглеровских подчеркивает возможности «заранее скроенных катализаторов». Как правило, по катионному механизму [60] получают пропиленовые олигомеры в виде масел или воскообразных продуктов. Высокореакционноспособный конец растущей цепи (ион карбония) склонен реагировать не только с мономером, но и с третичными атомами водорода полимерной цепи (гидридный перенос), а следствием является получение высокоразветвленного продукта. В табл. 8.9 приведены результаты серий опытов, проделанных с целью получения неразветвленного низкомолекулярного полипропилена [61].

Хорошо известна чрезвычайная склонность пропилена вступать в катионную полимеризацию. Такие «кислые» каталитические системы, как $TiCl_4$—$C_2H_5AlCl_2$, дают олигомеры нерегулярной структуры по сравнению с олигомерами, получаемыми, например, на чисто катионных катализаторах типа $AlCl_3$. Однако ступенчатое замещение хлора донорными лигандами постепенно улучшает возможность роста линейных молекул. И здесь опять-таки донорные лиганды при алюминии оказывают более сильное влияние по сравнению с лигандами при атоме титана (табл. 8.7). Приведенные данные можно интерпретировать следующим образом: в относительно «кислой»

Таблица 8.9

Влияние лиганда на линейность низкомолекулярного полипропилена [60]

$T = 5°C$; растворитель—бензол

Соединение титана	Алюминийорганическое соединение	Молекулярная масса	Линейность, %
$TiCl_4$	$C_2H_5AlCl_2$	516	28
$(C_2H_5O)_3TiCl$	$C_2H_5AlCl_2$	340	49
$(C_2H_5O)_4Ti$	$C_2H_5AlCl_2$	432	87
$TiCl_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	557	70
$(C_2H_5O)TiCl_3$	$(C_2H_5)_2AlCl$	1100	94

системе $TiCl_4—C_2H_5AlCl_2$ полимеризация проходит по более или менее свободному катионному механизму, т. е. конец растущей цепи заряжен положительно и при нем имеется отрицательно заряженный противоион. Уменьшение сродства к электрону Ti(IV)-соединения, т. е. понижение его «кислотности», приводит к тому, что катионное инициирование роста цепи постепенно подавляется в пользу внедрения мономера в металлалкильную или металлгидридную связь. И как следствие местом роста цепи становится только координационная сфера титана.

Кинетическое исследование механизма олигомеризации алкенов, и в частности стадии переноса β-атома водорода, было выполнено на примере этилена и каталитической системы $(C_2H_5O)_3TiCl$—$C_2H_5AlCl_2$ [105]. Именно эта система (табл. 8.8) при строго определенных условиях реакции приводит к образованию (преимущественному или даже исключительному) линейных α-алкенов. Тогда в отсутствие обрыва цепи (постоянная общая скорость) необходимо рассматривать только две реакции, а именно рост цепи и передачу цепи:

$$\begin{array}{l} H_2C{=}CH_2 \\ \quad\vdots \\ MCH_2CH_2R \rightarrow MCH_2CH_2CH_2CH_2R \end{array} \tag{8.72}$$

$$MCH_2CH_2R \rightarrow MH + CH_2{=}CHR; \quad MH \xrightarrow{+C_2H_4} MCH_2CH_3 \tag{8.73}$$

Скорость роста цепи r_p можно представить так:

$$r_p = k_p[P^*][M], \tag{8.74}$$

где [P*] и [M] — концентрации активных центров и мономера со-

ответственно; такое выражение для скорости реакции вообще применимо к растворимым катализаторам циглеровского типа.

Если перенос β-атома водорода был бы мономолекулярной реакцией, включающей только металл с присоединенной к нему растущей цепью, то скорость реакции описывалась бы выражением

$$r_{tr} = k_{tr}[P^*]$$

и из стандартиой кинетики [105] следовало бы, что средняя степень полимеризации P_n равна

$$P_n = r_p/r_{tr} = k_p[M]/k_{tr}.$$

Экспериментально, однако, было найдено, что P_n не зависит от концентрации мономера, а только от температуры. И следовательно, мономер должен участвовать в определяющей скорость реакции стадии передачи цепи [уравнение (8.73)]

$$r_{tr} = k_{tr}[P^*][M]. \qquad (8.75)$$

Сказанное означает, что мономер используется не только для роста цепи, но и при передаче цепи. Итак, общая скорость расхода мономера [уравнения (8.74) и (8.75)] равна

$$-d[M]/dt = r_p + r_{tr} = (k_p + k_{tr})[P^*][M].$$

Средняя степень полимеризации прн данных условиях, отражаемая уравнением (8.76), находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными

$$P_n = \frac{r_p + r_{tr}}{r_{tr}} = \frac{k_p}{k_{tr}} + 1. \qquad (8.76)$$

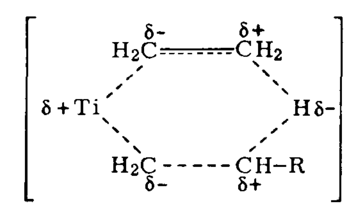
Таблица 8.10

Параметры Аррениуса для некоторых реакций отщепления β-атома водорода

Реакция	E_A, кДж·моль$^{-1}$	lg A	Литература
1. $-\overset{Ti}{C}-\overset{H}{C}- \rightarrow TiH + \,>C{=}C<$	~25	~3	105
2. $-\overset{Al}{C}-\overset{H}{C}- \rightarrow AlH + \,>C{=}C<$	84—125	10—12	65
3. $-\overset{Cl}{C}-\overset{H}{C}- \rightarrow ClH + \,>C{=}C<$	209—222	13—14	66

Значения параметров Аррениуса для переноса β-атома водорода очень низки по сравнению с таковыми для отщепления β-атома водорода, а это указывает на отличие данного механизма от механизмов, приводящих к образованию AlH или HCl (табл. 8.10).

Алкильная группа (растущая цепь) высокополяризована даже в основном состоянии, поскольку она находится под влиянием переходного металла. Был сделан вывод, что причиной необычных параметров активации, равно как и выражения для скорости (8.75), является образование шестицентрового циклического высокополярного переходного состояния с участием мономера



Это переходное состояние обсуждалось более детально в разд. 7.4.2 и 7.6.4 [уравнение (7.7)].

До сих пор была рассмотрена скорее олигомеризация, чем полимеризация. И действительно, технически важные катализаторы для производства высокомолекулярных полимеров из простейших алкенов — этилена, пропилена и т. д. — являются гетерогенными системами. Даже классическая система Циглера $TiCl_4$ — $(C_2H_5)_3Al$, состоящая из двух растворимых компонент, становится гетерогенной немедленно после смешивания этих двух компонент благодаря восстановлению Ti(IV) в нерастворимый Ti(III), и, частично, в Ti(II). Другими важными гетерогенными катализаторами для рассматриваемых реакций полимеризации являются оксиды переходных металлов, в частности оксид хрома (катализатор Филлипса). Несмотря на то что, возможно, многие из общих закономерностей, найденных для растворимых каталитических систем, приложимы и к гетерогенным системам, последние не образуют четко сформированных комплексов переходных металлов, а потому и не являются предметом обсуждения в этой книге.

Растворимые системы на основе *бис*(циклопентадиенил)титандихлорида и *бис*(циклопентадиенил)этилтитанхлорида, в комбинации с производными алкилалюминия, известны как катализаторы полимеризации этилена [62—64]. С технологической точки зрения это плохие катализаторы, поскольку они легко разлагаются термически до парамагнитных частиц Ti(III), в данном случае неактивных. Но с чисто научной точки зрения они незаменимы для выяснения многих деталей механизма полимеризации вообще и при гомогенном катализе комплексами переходных ме-

таллов в частности [64]. Многие принципиальные положения уже обсуждались в гл. 7, а потому не будут повторяться в данном разделе.

8.4.4. Реакции полярных мономеров

Следует четко представлять себе, что комплексообразование с галогенидами алкилалюминия — далеко не единственный путь для активации М—Н- или М—R-связи с целью последующего внедрения одной или нескольких мономерных молекул. Это просто более эффективный и подходящий путь для простых, незамещенных алкенов.

Замещенные, полярные мономеры, такие, как акрилонитрил, метилметакрилат и другие, могут взаимодействовать также и с гидридами или алкильными соединениями других переходных металлов. Так, Мизано и сотр. [67] димеризовали акрилонитрил до 1,4-дицианобутена-1 на катализаторе $(CH_2{=}CHCN)_3RuCl_2$ (150°C, давление H_2 20 атм):

$$2CH_2{=}CHCN \xrightarrow{\text{катализатор}} NCCH{=}CHCH_2CH_2CN$$

Полимеризацию акрилонитрила, метакрилонитрила и метилметакрилата при комнатной температуре проводил Ямамото с сотр. [68а], используя такие комплексы, как $(C_2H_5)_2Fe$(дипиридил)$_2$; $CoH(N_2)[P(C_6H_5)_3]_3$; $Ru(H)H[P(C_6H_5)_3]_4$. Сополимеризация акрилонитрила с метилметакрилатом [68б] или метилакрилатом [68в] подтвердила, что полимеры образуются не по свободнорадикальному или ионному механизму (состав сополимеров был бы другой). Полагают, что один из нейтральных лигандов диссоциирует, освобождая место для координации мономера. Получаемые молекулярные массы полимеров ($\sim 10^5$) довольно высоки. Никакого переноса β-атома водорода нет, но спонтанный обрыв цепи делает металлический комплекс неактивным; последняя стадия процесса еще мало исследована.

Напротив, полимеризация полярного мономера (винилиденхлорида) на модифицированной системе Циглера [$TiCl_4$—$(C_2H_5)_2 \cdot Al(OC_2H_5)$ — пиридин, 25°C], как сообщалось в работе [69], протекает по радикальному механизму.

8.5. МЕТАТЕЗИС (ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ)

8.5.1. Общие положения

Одна из наиболее замечательных каталитических реакций алкенов — это *метатезис**, в течение которого происходит разрыв двух двойных связей C=C с одновременным образованием двух новых двойных связей или, другими словами, перераспределение алкилиденовых остатков

$$\begin{array}{c} RHC{=}CHR' \\ + \\ RHC{=}CHR' \end{array} \xrightarrow{\text{катализатор}} \begin{array}{c} RCH \\ \| \\ RCH \end{array} + \begin{array}{c} R'CH \\ \| \\ R'CH \end{array} \qquad (8.77)$$

Об этой реакции впервые сообщили в 1964 г. Бенкс и Бейли [71], использовавшие нанесенные молибденовый и вольфрамовый катализаторы при повышенной температуре (100—300°). Проведение этой реакции с пропиленом дает бутен-2 и этилен

$$2CH_2{=}CHCH_3 \rightleftarrows CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2C{=}CH_2 \qquad (8.78)$$

И для высших алкенов получаемые продукты указывают на то, что происходит миграция двойной связи. Сам термин *диспропорционирование алкена* был впервые использован именно для этого процесса, и его все еще применяют некоторые авторы, хотя, как было установлено позже [72б], слово *метатезис* больше подходит в данном случае.

Вскоре после этого Калдерон и сотр. [72] установили, что растворимые модифицированные катализаторы Циглера на основе солей вольфрама WCl_6—$C_2H_5AlCl_2$—C_2H_5OH при комнатной температуре в бензольных растворах вызывают с заметной скоростью метатезис ациклических алкенов. Тем временем эти системы были широко исследованы и, как это бывало часто в катализе переходными металлами, дали для выяснения механизма метатезиса больше, чем гетерогенные системы.

В начале шестидесятых годов Натта, Далл'Аста и др. [73, 108] открыли полимеризацию циклических алкенов с раскрытием цикла, дающую полиалкенамеры на тех же катализаторах Циглера

$$p\,(CH_2)_n\!\left<\begin{array}{c} CH \\ \| \\ CH \end{array}\right. \longrightarrow [-CH{=}CH(CH_2)_n]_p$$

---

* От греческого μετατιθεγαι — превращать, изменять; употребляется для обозначения обмена атомов или групп атомов между двумя молекулами таким образом, чтобы сама структура молекул не изменялась [70]. Некоторые авторы предпочитают термин *дисмутация*.

Калдерон и сотр. [72б] первыми поняли, что эта важная реакция протекает по тому же принципу, что и метатезис; они предположили, что в данном случае рост цепи включает образование макроциклов постепенно увеличивающегося размера. Это можно изобразить следующим образом (разд. 8.5.6):

$$\left[(CH_2)_n\,\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right] + \left[\begin{matrix}HC\\ \|\\ HC\end{matrix}\,(CH_2)_n\right] \rightleftarrows \left[(CH_2)_n\,\begin{matrix}HC=CH\\ \\ HC=CH\end{matrix}\,(CH_2)_n\right]$$

$$\left[(CH_2)_n\,\begin{matrix}HC=CH\\ \\ HC=CH\end{matrix}\,(CH_2)_n\right] + \left[\begin{matrix}HC=CH\\ (CH_2)_n\end{matrix}\right] \rightleftarrows \left[(CH_2)_n\,\begin{matrix}HC=CH\\ \\ HC\quad CH\\ \|\quad\ \|\\ HC\quad CH\\ (CH_2)_n\end{matrix}\,(CH_2)_n\right] \qquad (8.79)$$

В низкомолекулярной фракции полиоктенамера [74] действительно были найдены циклические олигомеры, содержащие вплоть до 120 мономерных звеньев. Но чисто аналитические трудности не позволяют получить прямые доказательства макроциклической структуры высокомолекулярных полиалкенамеров. Более того, даже следовые количества ациклического алкена, присутствующие в исходном мономере или образовавшиеся при разложении металлоорганического катализатора, будут переводить макроциклы в линейные полимеры (разд. 8.5.5); высокомолекулярные полиалкенамеры рассматривают как макромолекулы с открытой цепью.

8.5.2. Катализаторы

Те гетерогенные катализаторы, о которых сообщали Бенкс и Бейли [71], представляли собой либо оксид молибдена, нанесенный на оксид алюминия, либо были приготовлены импрегнированием предварительно активированного оксида алюминия растворами гексакарбонила молибдена (или вольфрама) в циклогексане с последующим удалением растворителя. Гексакарбонильные катализаторы имели минимальную активность до термической активации в вакууме. Судя по рентгенофотоэлектронным спектрам [75], активация таких катализаторов сопровождается потерей CO-лигандов. Активные молибденовые частицы вовсе не содержат карбонилов, их степень окисления выше нуля, но менее шести; эти активные частицы находятся на электроноакцепторных местах оксида алюминия.

Теперь уже известен ряд гетерогенных катализаторов на основе не только Mo и W, но и других металлов, таких, как Re, V, Ta, нанесенных на разнообразные носители с развитой поверхностью, такие, как SiO_2 или MgO. Однако катализаторы, содержащие MoO_3 и WO_3, до сих пор остаются самыми эффективными [107]. Есть сообщения и о нескольких модификациях; так, введение небольших количеств ионов щелочных или щелочноземельных металлов понижает миграционную способность двойной связи, а обработка катализатора HCl в определенных случаях повышает его активность [107]. О повышенной активности молибденового катализатора, обработанного при 500°C в токе CO, сообщали в работе [76]. Магнитные измерения позволяют осуществить корреляцию между активностью и количеством частиц в катализаторе, восстановленных до Mo(V). Добавка TiO_2 дает дальнейшее увеличение активности, так что гетерогенный метатезис линейных алкенов можно уже проводить при обычной температуре [1].

ЭПР-Сигналы для Mo(V) указывают, что окружение молибденовых центров изменяется при добавлении TiO_2. Данное наблюдение, равно как и сильный синергический эффект, привели к представлению активных центров как биметаллических поверхностных комплексов Mo(V) и Ti(IV), имеющих кислородные мостики:

O O
Ti Mo
O O O

Самые эффективные растворимые катализаторы получают на основе галогенидов вольфрама; Mo, Re и Ta тоже дают довольно активные системы. Имеются сведения, что и другая группа металлов, включающая Ti, Zr, V, Nb и другие лантаноиды, способна катализовать метатезис в подходящих комбинациях с металлорганическими соединениями, но, как правило, это малоактивные системы. Некоторые комплексы металлов VIII группы в отсутствие алкилалюминия или других металлорганических соединений тоже могут быть катализаторами, но с небольшой активностью [108].

Как уже упоминалось выше, большинство растворимых катализаторов — это катализаторы циглеровского типа; их получают при взаимодействии галогенида переходного металла с галогенидом алкилалюминия. Многие циглеровские катализаторы вызывали заметные побочные реакции (типа реакции Фриделя—Крафтса) вследствие присутствия сильных кислот Льюиса WCl_6 и $C_2H_5AlCl_2$; это были алкилирование ароматических растворителей субстратом, разветвление (а в случае циклических алкенов, сшивание), а также другие превращения, приводящие к частичной потере двойных связей. В частности, так называемые безалкильные катализаторы (WCl_6—$AlBr_6$) полимеризации с раскрытием цикла [77], как было

показано Хоккером и сотр. [78], работают скорее по катионному механизму раскрытия двойной связи, чем по механизму метатезиса. Только после добавления сильного алкилирующего агента (C_4H_9Li) начинают получаться полиалкенамеры.

Эти первые катализаторы были частично нерастворимы в реакционной среде, активные частицы были нестойкими, воспроизводимость результатов была далеко не удовлетворительной. Существенные улучшения были внесены несколькими группами исследователей. Так, Далл'Аста и сотр. [108] разработали трехкомпонентные каталитические системы, добавляя такие кислородсодержащие соединения, как спирты, фенолы, воду или пероксид водорода к системам W—Al; важным фактором оказалось взаимодействие добавки с соединением переходного металла до добавления металлорганической компоненты. Полагают, что роль таких добавок неоднозначна. В некоторых случаях образование комплекса с донорным лигандом обеспечивает растворимость или стабильность; в других — имеет место обмен лигандов, например Cl на OC_2H_5. В любом случае добавка подавляет активность в реакции Фриделя—Крафтса (хотя бы частично). Зуех и др. [79] использовали менее кислые комплексы W(II) и Mo(II), такие, как $L_2(NO)_2MCl_2$ (M = W, Mo; L =трифенилфосфин или пиридин), в комбинации с галогенидами алкилалюминия, тем самым устранив необходимость добавок, однако скорость реакции метатезиса при этом заметно падала. Пампус и сотр. [80] предложили систему WCl_6—$(C_2H_5)_2O$—$(C_2H_5)_4Sn$, которая оказалась одной из наиболее устойчивых из всех исследованных. Более того, побочные реакции типа реакции Фриделя—Крафтса были сведены до минимума.

Во всех этих случаях полагают, что активный катализатор содержит одну или несколько восстановленных частиц металла. Считается, что восстанавливающим агентом является металлорганическая компонента. Соединения алкилалюминия по аналогии с другими циглеровскими катализаторами (разд. 7.5.2) считают выполняющими двойную функцию: кроме алкилирования и восстановления переходного металла, они, как полагают, являются частью самого активного комплекса [72б, 81]. В системе Пампуса эти две функции, по-видимому, разделены на алкилирование [$(C_2H_5)_4Sn$ по сравнению с алкилалюминием не имеет свободных орбиталей, легко доступных для комплексообразования] и комплексообразование (эфир).

8.5.3. Вопросы термодинамики

Метатезис ациклических алкенов [уравнение (8.77)] — реакция термонейтральная, т. е. энтальпия реакции незначительна по той причине, что рвущиеся и образуемые связи совершенно аналогичны; данный тип метатезиса приводит к равновесной системе (со-

гласно энтропии). В отсутствие стерических препятствий и сдвигов двойных связей можно ожидать статистического распределения всех возможных комбинаций алкилиденовых фрагментов. Действительно, при метатезисе пропилена [уравнение (8.78)] на гетерогенных катализаторах легко достигается равновесие, характеризуемое молярным соотношением пропилен : этилен : бутен-2, равным 2 : 1 : 1 [71]. Для высших алкенов в общем случае находят большее число продуктов, что объясняется миграцией двойной связи. Для некоторых растворимых систем, однако, для которых сдвиг двойной связи незначителен, можно и для высших алкенов получить статистическое распределение первичных продуктов реакции [72б, 82б]. Но если стерические препятствия существуют, то в таком случае равновесие сильно сдвигается в сторону образования менее затрудненного алкена.

Для полимеризации с раскрытием цикла ситуация несколько отлична [108]. Несмотря на то что число и тип связей в процессе полимеризации не изменяется, течение этих реакций облегчается благодаря раскрытию напряженного кольца. Энтальпийный член сравнительно велик ($>$20 кДж·моль$^{-1}$) для четырех- и пятичленных колец и несколько меньше (12—20 кДж·моль$^{-1}$) для многочленных циклов, за исключением ненапряженного циклогексена. Роль энтропийных членов в полимеризации с раскрытием циклов сложнее; в первом приближении можно считать, что реакции, соответствующие уравнению (8.79), будут антиэнтропийными (сокращение числа молекул), однако для больших колец ($>C_7$) преобладает вклад вращательной и колебательной энтропии [73в]. Так, метатезису циклопентена сильно благоприятствует энтальпия; циклогексен вообще не полимеризуется по этому механизму (энтальпия равна нулю, энтропия неблагоприятна), а метатезисной полимеризации циклических алкенов с $>C_7$ и энтальпия и энтропия благоприятствуют.

8.5.4. Стереоспецифичность в реакциях метатезиса

Термодинамически контролируемые *цис*-, *транс*-равновесия (для всех компонент) устанавливаются в ходе метатезиса ациклического алкена независимо от того, использовали ли в качестве исходного чистый *цис*-, чистый *транс*- или смесь обоих изомеров алкена. При 0—20°С в равновесных смесях содержится примерно 80—85% *транс*-изомеров [82а, 49]. Чистые *транс*-алкены реагируют, конечно, медленнее из-за их более низкой координирующей способности. До сих пор остается открытым вопрос, образуются ли в процессе самого метатезиса равновесные концентрации *цис*- и *транс*-изомеров [72б] или реакция стереоспецифична и устанавливаемое равновесие есть результат проходящей одновременно и независимо реакции изомеризации [82а].

При полимеризации с раскрытием цикла ситуация опять иная. Некоторые циклоалкены, в частности циклопентен, могут полимеризоваться с высокой степенью стереоспецифичности. Так, на $MoCl_5$—$(C_2H_5)_3Al$ циклопентен (без растворителя) превращается в полипентенамер, содержащий более 99% *цис*-двойных связей. Это случай самой высокой стереоспецифичности при полимеризации с раскрытием цикла, которую когда-либо наблюдали [73г]. На катализаторе WCl_6—$CHOH(CH_2Cl)_2$—(*изо*-$C_4H_9)_3Al$ [80], наоборот, получают 80—85% *транс*-двойных связей. *Цис*-, *транс*-соотношения можно контролировать, варьируя молярное отношение компонент катализатора или температуру [83, 108]. Так, на системе WCl_6—$(C_2H_5)_4Sn$—$(C_2H_5)_2O$ [80] получают полипентенамер с 80% *транс*-двойных связей при комнатной температуре, если все компоненты самого катализатора тоже смешивали при комнатной температуре; такой катализатор неактивен при —30°C. Если же сам катализатор приготовить при —30°C и проводить полимеризацию при той же температуре, то получается продукт с 92% *цис*-двойных связей. Был сделан вывод, что в этих двух случаях действуют два разных типа активных частиц, $W(IV)[(C_2H_5)_2O]Cl_4$ и $W(V)(C_2H_5)Cl_4$ соответственно. Предположительно $W(V)$-алкильный комплекс устойчив только при температуре $\leqslant$—30°C и разлагается гомолитически при комнатной температуре. *цис*-Полимер изомеризуется легко в термодинамически более устойчивый *транс*-изомер в присутствии катализатора, дающего *транс*-продукт (но не наоборот). Образование *цис*-полипентенамера при —30°C может быть вызвано стерическими факторами, когда лиганды соответствующего катализатора образуют матрицу, которая позволяет внедрение мономера в полимерную цепь только с образованием *цис*-продукта. Скорее всего, *транс*-полимер не может координироваться с *цис*-активными частицами.

8.5.5. Практическое применение

Реакцию, приведенную на схеме (8.78), используют в промышленности с 1966 г. для превращения пропилена в этилен (той степени чистоты, которая пригодна для полимеризации) и высокой степени чистоты бутен; реакцию проводят на гетерогенных катализаторах (*процесс трех алкенов*) [84]. Метатезис алкенов с короткой цепью с повторяющимся циклом — смещение двойной связи в конец углеводородной цепи, отделение α-алкена и метатезис — дает возможность увеличения молекулярной массы алкена и может даже стать пригодным для производства длинноцепочечных алкенов [85]. Использование метатезиса для алкенов с замаскированными функциональными группами может дать интересную методику для получения бифункциональных соединений; так, метатезис метиловых эфиров некоторых ненасыщенных жирных кислот дает

при мягких условиях (в присутствии растворимых катализаторов) алкены и диметиловые эфиры дикарбоновых кислот [86].

Полимеризация циклических алкенов реакцией метатезиса ограничена тем, что только небольшое число исходных продуктов доступно по приемлемым ценам; наиболее благоприятно обстоит дело с циклопентеном. Этот мономер не только производят по цене, близкой, например, к цене бутадиена; его полимер (весь в виде *транс*-формы) является наиболее многообещающим эластомером (для синтетических резин) среди всех полиалкенамеров, получаемых полимеризацией с раскрытием цикла [108].

Молекулярную массу полиалкенамеров можно регулировать, например, понижать добавлением небольших количеств ациклических низкомолекулярных алкенов

$$\begin{matrix} H_2C{=}CH_2 \\ + \\ RHC{=}CHR \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H_2C \\ \| \\ RHC \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHR \end{matrix}$$

Однако, если мономер загрязнен примесью других линейных алкенов, это может приводить к нерегулируемому усреднению молекулярной массы. Для аналитических и синтетических целей интересно полное разрушение полиалкенамера при добавлении эквимолярных количеств ациклических низкомолекулярных алкенов. В образующихся продуктах находят мономерные звенья, присутствующие в ненасыщенном полимере; так, при метатезисе полипентенамера с бутеном-2 получают 2,7-нонадиен [73в]

$$\begin{matrix} \sim\!\sim CH_2CH \stackrel{\vdots}{=} CHCH_2CH_2CH_2CH \stackrel{\vdots}{=} CHCH_2CH_2 \sim\!\sim \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ CH_3CH \stackrel{\vdots}{=} CHCH_3 \qquad CH_3CH \stackrel{\vdots}{=} CHCH_3 \end{matrix}$$

Приведенные реакции позволяют получать необычные ненасыщенные углеводороды, которые недоступны другими путями.

8.5.6. Механизм реакции

Были предложены различные механизмы для этой реакции: с образованием циклобутенового промежуточного соединения [87], тетраметиленметаллического комплекса [88], пятичленного цикла с металлом [89], карбенового комплекса переходного металла [90]. Несмотря на то что механизм реакции еще точно не установлен, все же за последние несколько лет собрано большое число фактов, подтверждающих металлокарбеновый механизм, предложенный впервые в 1970 г. Чауином и сотр. [90]. (Об электронной структуре карбеновых комплексов переходных металлов см. разд. 7.3.)

Кролл и Дойл [91] сообщили о возможности использования карбеновых комплексов молибдена и вольфрама в качестве катализаторов метатезиса ациклических алкенов. Обработка этих комплексов (которые сами по себе каталитически неактивны) галогенидами алкилалюминия приводит к образованию высокоактивных катализаторов. Долгоплоск и сотр. [92] инициировали полимеризацию циклопентена с раскрытием его цикла в присутствии карбенового комплекса, получаемого *in situ*, при разложении фенилдиазометана в присутствии WCl_6.

Подобные наблюдения, хотя и не по поводу метатезиса алкенов, были сделаны Е. Фишером и сотр. [93], которые получили α-метоксистирол в качестве главного продукта взаимодействия карбенового комплекса хрома с виниловым эфиром

$$(CO)_5Cr{=}C(OCH_3)C_6H_5 + CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow CH_2{=}\overset{\displaystyle OCH_3\atop|}{C}{-}C_6H_5 + \text{другие продукты}$$

Очевидно, карбеновый комплекс раскрывает двойную связь винилового эфира. Кези и Баркхардт [94] распространили эту реакцию на неактивный алкен *транс*-бутен-2, используя более реакционноспособные металлкарбены*

$$(CO)_5W{=}C(C_6H_5)_2 + CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[4\ ч]{50°C} \underset{(54\%)}{CH_3CH = C(C_6H_5)_2} + \text{другие продукты}$$

Проводя эту же реакцию с алкеном, который может дать потенциально устойчивый карбеновый лиганд, эти исследователи продемонстрировали, что при расщеплении алкена один фрагмент включается в новый алкен, а второй образует новый металлкарбеновый комплекс

$$(CO)_5W{=}C(C_6H_5)_2 + CH_2{=}C(OCH_3)C_6H_5 \xrightarrow[6\ ч]{32°C}$$

$$\underset{(24\%)}{(CO)_5W{=}C(OCH_3)C_6H_5} + \underset{(26\%)}{CH_2{=}C(C_6H_5)_2} + \text{другие продукты}$$

Такое расщепление алкенов можно объяснить образованием четырехчленного кольца с металлом в качестве промежуточного соединения**

$$\begin{matrix}(CO)_5W{=}CR_2\\ +\\ R_2'C{=}CH_2\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}(CO)_5W{-}CR_2\\ |\quad\quad |\\ R_2'C{-}CH_2\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}(CO)_5W\\ \|\\ R_2'C\end{matrix} + \begin{matrix}CR_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} \qquad (8.80)$$

---

* Комплексы карбена с переходным металлом особенно стабильны, если карбеновый лиганд имеет гетероатом в α-положении к карбеноидному углероду, см. обзор [95].

** Лапперт и сотр. [96] считают его продуктом окислительного присоединения, увеличивающего степень окисления металла на два (карбеновый лиганд обычно рассматривают как нейтральный, см. разд. 7.3).

Лапперт и сотр. [96] сумели выделить металлкарбеновое промежуточное соединение в реакции метатезиса, протекающей с комплексом $Rh[(C_6H_5)_3P]_3Cl$ и алкенами, способными давать особо стойкие связи карбен — металл

$$2\,L_3RhCl + \text{(R)}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}{=}\text{C}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{(R)}_2 \rightleftharpoons 2\,L_2Rh(Cl){=}\text{C}\text{N}_2\text{(R)}_2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\,L$$

$$\text{(R)}_4\text{-тетраазафульвален} + \text{(R')}_4\text{-тетраазафульвален} \rightleftharpoons 2\;\text{(R)}_2\text{(R')}_2\text{-тетраазафульвален}$$

$R = C_6H_5;\ R' = n\text{-}CH_3C_6H_4$

Кац и Мак-Гиннис [97] дали дополнительное доказательство в пользу карбенового механизма метатезиса алкенов. Они показали, что в процессе метатезиса циклооктена, в присутствии *транс*-бутена-2 и *транс*-октена-4, при помощи растворимой Mo—Al-системы сравнительно часто (на очень ранних стадиях реакции) образуется «перекрестный» продукт [C_{14}, уравнение (8.81)]; соотношение $C_{14} : C_{12} = 1{,}3$ и $C_{14} : C_{16} = 3{,}3$ (при экстраполяции к нулевому времени).

$$\text{циклооктен} + \underset{C_4}{CH_3CH{=}CHCH_3} + \underset{C_8}{C_3H_7CH{=}CHC_3H_7} \longrightarrow$$

$$\underset{C_{12}}{(CH_2)_6(CH{=}CHCH_3)(CH{=}CHCH_3)} + \underset{C_{14}}{(CH_2)_6(CH{=}CHCH_3)(CH{=}CHC_3H_7)} + \qquad (8.81)$$

$$\underset{C_{16}}{(CH_2)_6(CH{=}CHC_3H_7)(CH{=}CHC_3H_7)} + \underset{C_6}{CH_3CH{=}CHC_3H_7}$$

Видно, что наблюдения Каца и Мак-Гинниса наилучшим образом объясняются механизмом, аналогичным приведенному на схеме (8.80); пожалуй, ни один из приведенных ранее механизмов

не годится для толкования наблюдаемых в работе [97] фактов. При помощи карбенового механизма можно легко объяснить также и полимеризацию с раскрытием циклических алкенов [уравнение (8.82)], и наблюдаемое при определенных условиях [74] образование больших колец [уравнение (8.83)], равно как и регулирующее молекулярную массу действие ациклических алкенов [уравнение (8.84)]

$$\begin{matrix} \sim\!\sim C{=\!=}M \\ + \\ C{=\!=}C \\ \smile \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim\!\sim C \quad M \\ \| \quad\ \| \\ C \quad\ C \\ \smile \end{matrix} \tag{8.82}$$

$$\begin{matrix} \ulcorner\sim\sim C{=\!=}M \\ \wr \\ \llcorner\sim\sim C{=\!=}C\sim\sim \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \ulcorner\sim\sim C \\ \wr \quad\ \| \\ \llcorner\sim\sim C \end{matrix} + \begin{matrix} M \\ \| \\ C\sim\sim \end{matrix} \tag{8.83}$$

$$\begin{matrix} \sim\!\sim C{=\!=}M \\ + \\ C{=\!=}C \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim\!\sim C \\ \| \\ C \end{matrix} + \begin{matrix} M \\ \| \\ C \end{matrix} \tag{8.84}$$

Пути образования первых металлкарбеновых частиц в обычной системе каталитического метатезиса (разд. 8.5.2), в которой нет карбеновых лигандов с самого начала, требуют некоторого разъяснения; определенные указания на это получены из других реакций, нежели метатезис. Так, Пу и Ямамото [98] предположили промежуточное образование металлкарбеновых гидридов, чтобы объяснить получение полидейтерированного метана при взаимодействии метилметалла с D_2

$$CH_3{-}M \rightleftarrows CH_2{=}M{-}H$$

Купер и Грин [99] нашли доказательства образования таких же промежуточных соединений для превращения метилвольфрама. Для этилметалла более вероятен перенос β-атома водорода; может проходить и небольшой, но кинетически ощутимый перенос α-атома водорода к металлу ($k_2 \ll k_1$), давая некоторое число активных металлкарбеновых центров:

$$CH_3CH_2M \begin{cases} \xrightarrow{k_1} CH_2{=}CH_2 + MH \\ \xrightarrow{k_2} CH_3CH{=}MH \end{cases}$$

Как сообщалось в работе [82б], галогениды метилалюминия (в комбинации с молибденовыми соединениями) дают более актив-

ные катализаторы, чем галогениды этилалюминия; это, возможно, связано с более легким образованием карбеноидных частиц из галогенидов метилалюминия. Уже на самых ранних стадиях исследования метатезиса линейных алкенов C_3-карбеновые частицы привлекали для объяснения получаемого распределения продуктов реакции. Так, в случае использования $Re(CO)_5Cl—C_2H_5AlCl_2$ образование пропилиденкарбенового лиганда (путем взаимодействия этильной группы с CO-лигандом и последующего элиминирования кислорода) было выдвинуто как возможное Фароной и Гринли [100], однако детальный механизм так и остался неясным.

Имеется еще и иное предположение о получении первичных карбеноидных частиц в процессе прямого расщепления углерод-углеродных двойных связей при помощи металла [1]. Доказательства для этого были найдены в гетерогенном катализе (оксид молибдена на оксиде алюминия) при $T \geqslant 300°C$. При пропускании смеси этилена и водорода над катализатором наблюдали выделение значительного количества метана; специально было показано, что этан при тех же условиях ($<500°C$) ощутимым образом не расщепляется. Следовательно, выделение метана можно рассматривать как однозначное доказательство в пользу образования промежуточных метиленкарбеновых комплексов с металлом. А как только первые частицы такого комплекса образуются при расщеплении C=C-связей, то сразу же каталитический цикл уравнения (8.80) становится вполне возможным.

Обобщая все приведенные выше доказательства, можно полагать с большой степенью вероятности, что метатезис алкенов протекает по карбеновому механизму с промежуточным образованием четырехчленных металлсодержащих циклов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ K_1'' (из рис. 8.4)

{Вначале рис. 8.4 ошибочно интерпретировали [29а] как отвечающий равновесию (8.20), и только позже это было пересмотрено в работах [29б, 30].}

Константа равновесия уравнения (8.22) записывается в виде

$$K_1'' = \frac{[Rh_2Cl_2L_4]\,[L]^2}{[RhClL_3]^2} \qquad (8.85)$$

Значения концентрации каждой из указанных трех частиц можно получить, используя кривые *1—6* на рис. 8.4. Поглощение при данной длине волны (1 *см*) равно

$$A = \varepsilon_1\,[RhClL_3] + \varepsilon_2\,[Rh_2Cl_2L_4] \qquad (8.86)$$

Коэффициенты экстинкции имеют значения $\varepsilon_1 = 1{,}42 \cdot 10^3$ [29а] и $\varepsilon_2 = 0{,}8 \cdot 10^3$ [30] при 410 нм. Поскольку $RhClL_3$ и его димер —

единственные родийсодержащие частицы измеримой концентрации, то справедливо следующее равенство:

$$[RhClL_3] + 2[Rh_2Cl_2L_4] = [Rh]_{total} \qquad (8.87)$$

И для каждой кривой концентрации обеих родиевых частиц можно выразить через $[Rh]_{total}$, A, ε_1 и ε_2 в соответствии с уравнениями (8.86) и (8.87).

Равновесная концентрация свободного лиганда [L] получается из общего баланса фосфина в системе

$$3[RhClL_3]_0 + [L]_{added} = [L]_{eq} + 3[RhClL_3]_{eq} + 4[Rh_2Cl_2L_4]_{eq}$$

Оценка кривых *1—6* на рис. 8.4 дает среднее значение $K_1'' \sim \sim 10^{-4}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, unpublished results.
2. *Otsu T.*, *Shimizu A.*, *Imoto M.*, J. Polym. Sci. Part. A-1, **4**, 1579 (1966).
3. *Manuel T. A.*, J. Org. Chem., **27**, 3941 (1962).
4. *Lyons J. E.*, J. Org. Chem., **36**, 2497 (1971).
5. *Cramer R.*, *Lindsey R. V.*, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 3534 (1966).
6. *Asinger F.*, *Fell B.*, *Krings P.*, Tetrahedron Lett., **1966**, 633.
7. *Bönnemann H.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **9**, 736 (1970).
8. *Nixon J. F.*, *Wilkins B.*, J. Organometal. Chem., **44**, C 25 (1972).
9. *Casey C. P.*, *Cyr C. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 2248 (1973).
10. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, J. Organometal. Chem., **29**, 307 (1971).
11. *Kerr J. A.*, Chem. Rev., **66**, 465 (1966).
12. *Kanai H.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 203.
13. *Bingham D.*, *Webster D. E.*, *Wells P. B.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1972**, 1928.
14. *Maitlis P. M.*, The Organic Chemistry of Palladium, Academic Press, New York, 1971, vol. 2, p. 137.
15. *Orchin M.*, *Rupilius W.*, Catal. Rev., **6**, 85 (1972).
16. *Strohmeier W.*, Topics in Current Chem., **25**, 71 (1972).
17. *Strohmeier W.*, *Endres R.*, Z. Naturforsch., **27b**, 1415 (1972).
18. *Hallman P. S.*, *McGarvey B. R.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, **1968**, 3143.
19. *Jardine F. H.*, *Osborn J. A.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 1574.
20. *Harmon R. E.*, *Parsons J. L.*, *Cooke D. W.*, *Gupta S. K.*, *Schoolenberg J.*, J. Org. Chem., **34**, 3684 (1969).
21. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, J. Mol. Catal., **1**, 121 (1976).
22. *Paxson T. E.*, *Hawthorne M. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 4674 (1974).
23. *Klinedinst K. A.*, *Boudart M.*, J. Catal., **28**, 322 (1973).
24. *Weil T. A.*, *Metlin S.*, *Wender I.*, J. Organometal. Chem., **49**, 227 (1973).
25. *Muetterties E. L.*, *Hirsekorn F. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 4063 (1974); *Hirsekorn F. J.*, *Rakowsky M. C.*, *Muetterties E. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 237 (1975).
26. *Strohmeier W.*, *Fleischmann R.*, *Rehder-Stirnweiss W.*, J. Organometal. Chem., **47**, C 37 (1973).
27. *Augustine R. L.*, *Van Peppen J. F.*, Chem. Commun., **1970**, 495.
28. *Halpern J.*, Accounts Chem. Res., **3**, 386 (1970).
29. а) *Arai H.*, *Halpern J.*, Chem. Commun., **1971**, 1571; б) *Halpern J.*, *Wong C. S.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1973**, 629; в) *Halpern J.*, in:

Ishii Y., Tsutsui M., Eds., Organotransition-Metal Chemistry, Plenum Publ. Corp., New York, 1975; г) *Halpern J.*, personal communication.
30. *Tolman C. A.*, *Meakin P. Z.*, *Lindner D. L.*, *Jesson J. P.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 2762 (1974).
31. *Osborn J. A.*, *Jardine F. H.*, *Young J. F.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, **1966**, 1711.
32. *Mitchell R. W.*, *Ruddick J. D.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, **1971**, 3224.
33. *O'Connor C.*, *Wilkinson G.*, Tetrahedron Lett., **18**, 1375 (1969).
34. *O'Connor C.*, *Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. A, **1968**, 2665.
35. *Tamiya N.*, *Miller S. L.*, J. Biol. Chem., **238**, 2194 (1963).
36. *Kleiner D.*, *Burris R. H.*, Biochim. Biophys. Acta, **212**, 417 (1970).
37. *Lyons J. E.*, *Rennick L. E.*, *Burmeister J. L.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **9**, 2 (1970).
38. *Horner L.*, *Büthe H.*, *Siegel H.*, а) Tetrahedron Lett., **1968**, 4023; б) Angew. Chem. Internat. Edit. 7, 942 (1968).
39. а) *Knowles W. S.*, *Sabacky M. J.*, Chem. Commun., **1968**, 1445; б) *Knowles W. S.*, *Sabacky M. J.*, *Vineyard B. D.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 10; в) *Knowles W. S.*, *Sabacky M. J.*, *Vineyard B. D.*, *Weinkauff D. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2567 (1975).
40. *Dang T. P.*, *Kagan H. B.*, Chem. Commun., **1971**, 481; *Dumont W.*, *Poulin J. C.*, *Dang T. P.*, *Kagan H. B.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 8295 (1973).
41. а) *Smidt J.*, *Hafner W.*, *Jira R.*, *Sedlmeier J.*, *Sieber R.*, *Rüttinger R.*, *Kojer H.*, Angew. Chem., **71**, 176 (1959); б) *Smidt J.*, *Hafner W.*, *Jira R.*, *Sieber R.*, *Sedlmeier J.*, *Sabel A.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **1**, 80 (1962); в) *Jira R.*, *Sedlmeier J.*, *Smidt J.*, Ann. Chem., **693**, 99 (1966).
42. *Clement W. H.*, *Selwitz C. M.*, J. Org. Chem., **29**, 241 (1964).
43. *Moiseev I. I.*, *Levanda O. G.*, *Vargaftik M. N.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 1003 (1974).
44. *Henry P. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3246 (1964); **88**, 1595 (1966); J. Org. Chem., **38**, 2415 (1973).
45. а) *Bracher G.*, *Pregosin P. S.*, *Venanzi L. M.*, Angew. Chem., Internat. Edit., **14**, 563 (1975); б) *Clark H. C.*, *Jablonski C.*, *Halpern J.*, *Mantovani A.*, *Weil T. A.*, Inorg. Chem., **13**, 2213 (1974).
46. а) *Jonas K.*, *Wilke G.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **8**, 519 (1969); б) *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., **11**, 1953 (1973).
47. *Hata G.*, Chem. Ind. (London), **1965**, 223.
48. а) *Wilke G.*, et al., Angew. Chem. Internat. Edit., **5** 151 (1966); б) *Bogdanovic B.*, *Henc B.*, *Karmann H. G.*, *Nüssel H. G.*, *Walter D.*, *Wilke G.*, Ind. Eng. Chem., **62 (12)**, 34 (1970); в) *Bogdanović B.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 954 (1973); г) *Bogdanović B.*, personal communication.
49. *Golden D. M.*, *Egger K. W.*, *Benson S. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 5416 (1964).
50. а) *Ewers J.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **5**, 584 (1966); б) япон. пат. 7224523 (1972); в) пат. США 3651111 (1972).
51. *Longi P.*, *Mazzanti G.*, *Roggero A.*, *Lachi A. M.*, Makromol. Chem., **61**, 63 (1963).
52. *Bestian H.*, *Clauss K.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **2**, 704 (1963).
53. *Taylor P.*, *Orchin M.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 6504 (1971).
54. *Heck R. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6707 (1969).
55. *Phung N. H.*, *Lefebvre G.*, Compt. Rend., **265**, 519 (1967).
56. *Chatt J.*, *Coffey R. S.*, *Gough A.*, *Thompson D. T.*, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 190.
57. а) *Barlow M. G.*, *Bryant M. J.*, *Haszeldine R. N.*, *Mackie A. G.*, J. Organometal. Chem., **21**, 215 (1970); б) пат. США 3709955 (1973); в) *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **14**, 104 (1975); г) *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, Topics in Current Chem., **67**, 1 (1967).

58. *Natta G., Corradini P., Bassi I. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 755 (1958); *Natta G., Mazzanti G.*, Tetrahedron, **8**, 86 (1960).
59. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Chem.-Ing.-Tech., **43**, 906 (1971).
60. *Immergut E. H., Kollman G., Malatesta A.*, J. Polym. Sci., **51**, S-57 (1961).
61. *Henrici-Olive G., Olive S.*, J. Polym. Sci., Part B., **8**, 205 (1970).
62. *Chien J. C. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 86 (1959).
63. *Long W. P., Breslow D. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1953 (1960).
64. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, 790 (1967); Advan. Polym. Sci., **6**, 421 (1969).
65. *Cocks A. T., Egger K. W.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1972**, 423 (Vol. 68).
66. *Egger K. W., Cocks A. T.*, in: Patai S., Ed., The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, J. Wiley and Co., New York, 1973.
67. *Misono A., Uchida Y., Hidai M., Kanai H.*, Chem. Commun. **1967**, 357.
68. а) *Yamamoto A.*, Ann. N. Y. Acad. Sci., **239**, 60 (1974); б) *Yamamoto A., Shimisu T., Ikeda S.*, Makromol. Chem., **136**, 297 (1970); в) *Komiya S., Yamamoto A., Ikeda S.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **48**, 101 (1975).
69. *Ulbricht J., Arnold M.*, Plaste und Kautschuk, **18**, 166 (1971).
70. The Shorter Oxford Dictionary, 3rd Edit., Clarendon Press, Oxford, 1969.
71. *Banks R. L., Bailey G. C.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **3**, 170 (1964).
72. а) *Calderon N., Chen H. Y., Scott K. W.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 3327; б) *Calderon N., Ofstead E. A., Ward J. P., Judy W. A., Scott K. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4133 (1968).
73. а) *Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **3**, 723 (1964); б) *Dall'Asta G.*, Makromol. Chem., **154**, 1 (1972); в) *Dall' Asta G.*, Pure Appl. Chem., XXIVth Internat. Congress, Vol. 1, 133 (1974); г) *Dall'Asta G., Motroni G.*, Angew. Makromol. Chem., **16/17**, 51 (1971).
74. *Wasserman E., Ben-Efraim D. A., Wolovsky R.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 3286 (1968).
75. а) *Whan D. A., Barber M., Swift P.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 199; б) *Smith J., Mowat W., Whan D. A., Ebsworth E. A.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 1742.
76. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 153 (1973).
77. *Marshall P. R., Ridgewell B. J.*, Europ. Polym. J., **5**, 29 (1969).
78. *Höcker H., Jones F. R.*, Macromol. Chem., **161**, 251 (1972).
79. *Zuech E. A., Hughes W. B., Kubicek D. H., Kittleman E. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 528 (1970).
80. а) *Pampus G., Lehnert G., Maertens D.*, 164th National Meeting Amer. Chem. Soc., New York, 1972; Reprints Polym. Div., p. 880;
б) *Pampus G., Lehnert G.*, Colloque sur la Polymerisation, Groupe Française des Polymères, Lyon, France, June, 1974.
81. *Musch R.*, Dissertation, Mainz, Germany, 1974.
82. а) *Hughes W. B.*, Chem. Commun., **1969**, 431; б) J. Amer. Chem. Soc., **92**, 532 (1970).
83. *Günther P., Haas F., Marwede G., Nützel K., Oberkirch W., Pampus G., Schön N., Witte J.*, Angew. Marcromol. Chem., **14**, 87 (1970).
84. Chem. Week, July 23, 1966, p. 70.
85. Пат. США 3491163 (1970), Phillips Petroleum.
86. *Van Dam P. B., Mittelmeijer M. C., Boelhouwer C.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 1221.
87. *Bradshaw C. P., Howman E. J., Turner L.*, J. Catal., **7**, 269 (1967).
88. *Lewandos G. S., Pettit R.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 7087 (1971).
89. *Grubbs R. H., Brunck T. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 2538 (1972).
90. *Herisson J. L., Chauvin Y.*, Macromol. Chem., **141**, 161 (1970); *Soufflet J.-P., Commereuc D., Chauvin Y.*, Compt. Rend., **276**, 169 (1973).
91. *Kroll W. R., Doyle G.*, Chem. Commun., **1971**, 839.

92. *Долгоплоск Б. А., Голенко Т. Г., Маковецкий К. Л., Орешкин И. А., Тинякова Е. И.* ДАН СССР, **216**, 807 (1974).
93. *Fischer E. O., Dötz K. H.*, Chem. Ber., **105**, 3966 (1972); *Fischer E. O., Dorrer B.*, Chem. Ber., **107**, 1156 (1974).
94. *Casey C. P., Burkhardt T. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 7808 (1974); *Casey C. P., Tuinstra H. E., Saeman M. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 608 (1976).
95. *Cardin D. J., Cetinkaya B., Lappert M. F.*, Chem. Rev., **72**, 545 (1972).
96. *Cardin D. J., Doyle M. J., Lappert M. F.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 927.
97. *Katz T. J., McGinnis J.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1592 (1975); *Katz T. J. et al.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 605, 606 (1976).
98. *Pu L. S., Yamamoto A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1974**, 9.
99. *Cooper N. J., Green M. L. H.*, J. Chem Soc. Chem. Commun., **1974**, 761.
100. *Farona M. F., Greenlec W. S.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1975**, 759.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

101. *Cramer R.*, Transition Metal Catalysis Exemplified by some Rhodium — Promoted Reactions of Olefins, Accounts Chem. Res., **1**, 186 (1969).
102. *James B. R.*, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley and Sons, New York, 1973.
103. *Maitlis P. M.*, The Organic Chemistry of Palladium, Academic Press, New York, 1971, Vol. II, Ch. IIB.
104. *Лефебр Ж., Шовэн И.* Димеризация и содимеризация алкенов в кн.: Аспекты гомогенного катализа. Пер. с англ. (Под ред. Р. Уго).— М.: Мир, 1973.
105. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Oligomerization of Ethylene with Soluble Transition Metal Catalysts, Advan. in Polym. Sci., **15**, 1 (1974).
106. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Polymerisation — Katalyse, Kinetik, Mechanismen, Verlag Chemie, Weinheim 1969, Chapter 3.
107. *Banks R. L.*, Catalytic Olefin Disproportionation, Topics in Current Chemistry, **25**, 39 (1972).
108. *Dall'Asta G.*, Preparation and Properties of Polyalkenamers, Rubber Chem. and Technol., **47**, 511 (1974).

9. Реакции сопряженных диенов

9.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сопряженные диены, такие, как бутадиен или изопрен, во многих отношениях отличаются от алкенов с изолированными двойными связями, которые были рассмотрены в гл. 8. Частично непредельный характер углерод-углеродной связи, расположенной между двумя двойными связями (разд. 6.2.3), ограничивает свободное вращение вокруг этой связи, что позволяет различать *цис*- и *транс*-конформации. Для бутадиена *транс*-конформация энергетически выгоднее на 9,6 кДж·моль$^{-1}$; в изопрене, наоборот, преобладает *цис*-конформация. Сопряженные диены могут координироваться с металлом либо одной своей двойной связью (как монодентатный лиганд), либо двумя связями (как бидентатный лиганд). В первом случае они реагируют (а могут и не реагировать) затем как моноалкены. Во втором — реакции могут протекать по разным механизмам, и это зависит от тенденции координированных диенов к превращению в π-аллильный лиганд. Известны два пути образования π-аллильного лиганда [1—3]. Так, внедрение координированного диена в связь M — R(R — алкильная группа или водород) дает аллильный лиганд, который в большинстве случаев стабилизуется в виде π-аллильной формы:

$$L_nM(R)\cdots\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH\\ | \\ CH\\ \| \\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow L_nM\text{——}\begin{matrix}RCH_2\diagdown\ \diagup H\\ C\\ \vdots\\ CH\\ \vdots\\ C\\ H\diagup\ \diagdown H\end{matrix} \qquad (9.1)$$

Реакции такого типа не изменяют формальной степени окисления металла. Если в сопряженном диене имеется концевая винильная группа, то присоединение R идет всегда в положение 1, поскольку внутренние двойные связи реагируют медленнее. В замещенных диенах типа изопрена R присоединяется преимущественно к незамещенной двойной связи. Таков, например, наиболее частый вариант внедрения метилбутадиена и изопрена (R = H) [3]

$$H{-}M \cdots (CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3) \longrightarrow M{-}(\pi\text{-}CH_3{-}CH{\cdots}CH{\cdots}CH{-}CH_3) \qquad (9.2)$$

$$H{-}M \cdots (CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2) \longrightarrow M{-}(\pi\text{-}CH_3{-}CH{\cdots}C(CH_3){\cdots}CH_2) \qquad (9.3)$$

После внедрения сопряженного диена в связь металл—водород становятся возможными две пространственные формы π-аллильного лиганда

анти: M — (π-аллил: C(CH₃)(H) ⋯ CH ⋯ C(H)(H))

син: M — (π-аллил: C(H)(CH₃) ⋯ CH ⋯ C(H)(H))

Используя гидрид никеля, Толман [3] показал, что *анти*-форма является первичным продуктом, поскольку можно ожидать скорее внедрения *цисоидного* (бидентатного) диена. Со временем, однако (особенно при повышенной температуре), устанавливается равновесие, так как термодинамически более выгодной является *син*-форма, пространственно значительно менее затрудненная. И это может оказаться важным для стереохимии продукта, образующегося при дальнейшем превращении такого π-аллильного лиганда. (По поводу структуры и связей в π-аллильных комплексах и о *син*-, *анти*-равновесиях см. разд. 7.2.2.)

Второй путь образования π-аллильного лиганда из 1,3-диенов реализуется в том случае, если каталитический центр допускает одновременную координацию двух бидентатных молекул. При помощи простого сдвига электронов [1,2] можно получить из диена бифункциональный лиганд с двумя π-аллильными группами на концах

$$L_nM + 2\,CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \longrightarrow L_n{-}M(\pi\text{-}H_2C{\cdots}CH{\cdots}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{\cdots}CH{\cdots}CH_2) \qquad (9.4)$$

В этом случае формальная степень окисления металла увеличивается на 2. Такого типа комплексы были выделены в качестве промежуточных соединений в некоторых реакциях димеризации и олигомеризации. Оба типа промежуточных соединений, образующихся по уравнениям (9.1) и (9.4), будут постоянно встречаться в последующих разделах.

9.2. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДО МОНОНЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Некоторые катализаторы гидрирования, описанные в разд. 8.2, оказались эффективными также и при восстановлении сопряженных диенов. Практический же интерес представляют те катализаторы, в присутствии которых проходит селективное гидрирование только одной из двух сопряженных двойных связей. Так, на $RuHCl[P(C_6H_5)_3]_3$ проходит высокоселективное гидрирование пентадиена до пентена-2 (95%). В данном случае селективность обязана практически нулевой активности катализатора по отношению к внутренним двойным связям (разд. 8.2.1). В других же случаях селективность обусловливается термодинамическим фактором: после первого акта гидрирования моноалкен вытесняется из координационного центра обладающим лучшей координирующей способностью (бидентатным) диеном [45].

С точки зрения механизма реакции особенно интересным оказалось гидрирование при помощи пентацианокобальтата $[Co(CN)_5]^{3-}$, проходящее с большим числом органических субстратов [4]. Углерод-углеродные двойные связи восстанавливаются только в том случае, когда они являются частью сопряженной системы; реакция селективна и проходит только до образования мононепредельных соединений. Для бутадиена было найдено [5], что в присутствии избытка цианид-иона ($CN^-/Co = 10$) реакция идет с образованием бутена-1 (90%), а при соотношении $CN^-/Co = 5$ большая часть продукта (85%) — это *транс*-бутен-2. Механизм данной реакции исследовали Квятек и сотр. [6], а также Барнетт с сотр. [7]. Обычно работу с пентацианокобальтатом проводят в водной среде при комнатной температуре и атмосферном давлении. С молекулярным водородом он образует по реакции окислительного присоединения (разд. 7.4.3) гидрид

$$2[Co(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftarrows 2[HCo(CN)_5]^{3-} \qquad (9.5)$$

Водород можно заместить на соединение с сопряженными двойными связями, например бутадиен, изопрен, сорбиновую (2,4-гександиеновую) кислоту и другие. Так, было найдено, что в гидридный комплекс [уравнение (9.5)] внедряется бутадиен; было выделено соответствующее соединение

$$[HCo(CN)_5]^{3-} + C_4H_6 \rightleftarrows [Co(CN)_5(C_4H_7)]^{3-} \qquad (9.6)$$

Последний комплекс не реагирует с водородом, но со второй молекулой гидридного комплекса выделяется стехиометрическое количество бутена

$$[Co(CN)_5(C_4H_7)]^{3-} + [HCo(CN)_5]^{3-} \rightarrow 2\,[Co(CN)_5]^{3-} + C_4H_8 \qquad (9.7)$$

Что касается каталитического цикла (с избытком бутадиена и в присутствии H_2), то предполагают, что после реакции по уравнению (9.7) следует реакция (9.5) и активные частицы восстанавливаются.

Селективность в присутствии цианид-ионов по отношению к бутену-1 или бутену-2 объясняется наличием σ,π-равновесия в образующемся по реакции (9.6) аллильном лиганде. При низкой концентрации цианид-иона диссоциация цианидного лиганда предоставляет большее число координационных мест, благоприятствуя образованию π-аллильной формы

$$(CN)_4Co — [\pi\text{-}C(H)(CH_3)\cdots CH \cdots CH_2] \underset{-CN}{\overset{+CN}{\rightleftharpoons}} (CN)_5CoCH(CH_3)CH{=}CH_2$$

σ-Аллильный комплекс, по-видимому, дает бутен-1 по бимолекулярной реакции с $[HCo(CN)_5]^{3-}$, в ходе которой H-лиганд гидрида переходит к α-атому углерода. π-Комплекс, наоборот, дает *транс*-бутен-2, который получается непосредственно из термодинамически более стабильного *син*-изомера π-аллильного комплекса.

9.3. ДИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ

Димеризации и олигомеризации бутадиена и других сопряженных диенов с образованием продуктов с открытой цепью (в противоположность образованию циклических димеров и олигомеров, разд. 9.5) можно достигнуть при применении соединений ряда переходных металлов VIII группы, большей частью в комбинации с восстанавливающими агентами (алкилзамещенные алюминия, $NaBH_4$), иногда в присутствии нейтрального лиганда—фосфина или фосфита [8]. Различают по крайней мере два механизма с образованием двух типов промежуточных продуктов, показанных на схемах (9.1) и (9.4) и приводящих к получению разных продуктов реакции. Эти механизмы будут обсуждены в следующих двух разделах на примере бутадиена.

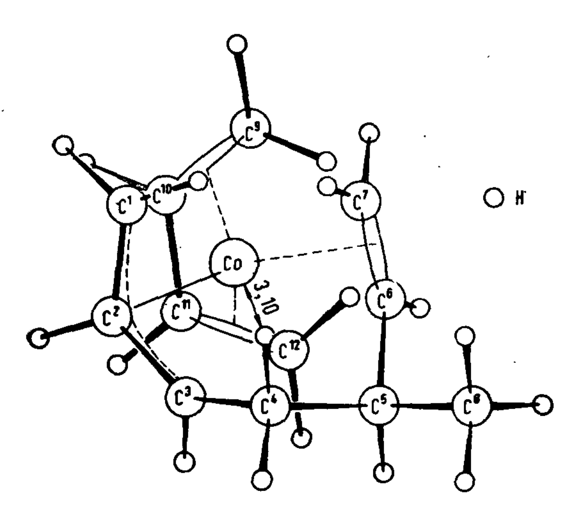


Рис. 9.1. Молекулярная структура комплекса $C_{12}H_{19}Co$ [9б].

9.3.1. Механизм с гидридом металла в качестве носителя кинетической цепи

В шестидесятых годах в литературе появились данные о кобальтсодержащих каталитических системах, которые способны с высокой селективностью (80—90%) димеризовать бутадиен с образованием 3-метил-1,3,6-гептатриена с примесью 1,3,6-октатриена. К этим системам относятся не только $CoCl_2$—$NaBH_4$ [9] и $Co_2(CO)_8$—$(C_2H_5)_3Al$ [10], но также и $(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3Co$ без добавки второго компонента [1б, 11]. Работая с первой из систем в присутствии бутадиена, Натта и сотр. [9б] смогли выделить промежуточное соединение, которое оказалось важным для выяснения механизма реакции. При —30°С после обработки $CoCl_2$ бутадиеном и $NaBH_4$ в спирту был получен комплекс $C_{12}H_{19}$ Co, структура которого была определена рентгеноструктурным анализом (рис. 9.1). Кобальтовый центр окружен 3-метилгептадиенильным лигандом (C^1—C^8) и бутадиеновой молекулой (C^9—C^{12}). Первый лиганд связан π-связью с металлом через винильную группу C^6—C^7 и η^3-аллильную (π-аллильную) группу C^1—C^3. Бутадиеновая молекула координируется в своей *цис*-конфигурации как бидентатный лиганд. Хлор-анионы исходной кобальтовой соли в образовании комплекса не участвуют. Наличие метильной группы C^8 в метилгептадиенильном лиганде сильно способствует промежуточному образованию гидрида металла. Полагают, что сначала происходит восстановление Co(II) до Co(I), образование гидрида и координация

молекулы бутадиена [уравнение (9.8), структура I]. Далее следует внедрение бутадиена в Co—H-связь, что приводит к образованию π-аллильной структуры II. Под влиянием второй координированной молекулы бутадиена π-аллильная группа превращается в σ-аллильную (структура III). Кажется неожиданным, что σ-связь с металлом образуется на замещенном конце аллильной группы; это еще будет рассмотрено ниже. Внедрение бутадиена и координация третьей молекулы бутадиена приводят к структуре IV, которая уже идентична комплексу на рис. 9.1.

$$\underset{\mathrm{I}}{H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \cdots Co{-}H} \longrightarrow \underset{\mathrm{II}}{H_2C{\cdots}C(H){\cdots}CHCH_3\ (\pi\text{-}Co)} \xrightarrow{C_4H_6} \underset{\mathrm{III}}{H_2C{=}CHCHCH_3{-}Co \cdots (H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2)}$$

$$\xrightarrow{C_4H_6} \underset{\mathrm{IV}}{(H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2)\cdots Co \cdots H_2C{\cdots}C(H){\cdots}CHCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2} \longrightarrow CH_2{=}CHCH{=}CHCH(CH_3)CH{=}CH_2 + \mathrm{I} \qquad (9.8)$$

Структура IV, сравнительно стабильная при низкой температуре, катализирует димеризацию бутадиена (без каких-либо других добавок) при 60°C [9a]. Поэтому вполне резонно предположить, что именно этот комплекс является промежуточным в каталитическом цикле. На рис. 9.1 стрелкой отмечена исключительная близость к кобальтовому центру (всего 3,1 Å) одного β-атома водорода (при C^4).

Именно перенос данного водорода к металлу с одновременным выделением метилгептатриена позволяет регенерироваться комплексу структуры I. Можно считать уравнение (9.8) действительно каталитическим циклом. Отметим, что именно гидрид кобальта (структура I) продолжает кинетическую цепь после выделения димерного продукта.

Как уже упоминалось выше, димерный продукт содержит примерно 10—20% линейного изомера 1,3,6-октатриена. Для его образования необходим πσ-переход [структуры II → III в уравнении (9.8)] с образованием σ-связи на незамещенном конце аллильной группы

$$\text{II} \xrightarrow{C_4H_6} \begin{array}{c} CH_2CH{=}CHCH_3 \\ | \\ Co \\ H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \end{array} \quad \text{IIIa}$$

$$\xrightarrow{C_4H_6} \begin{array}{c} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ Co \\ | \\ H_2C{\cdots}CH{\cdots}CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_3 \end{array} \quad \text{IVa} \qquad (9.9)$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CHCH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_3 + \text{I}$$

Остается невыясненным лишь один вопрос: почему в большей мере образуется разветвленный димер по сравнению с линейным, хотя первый требует образования стерически более напряженного σ-комплекса III, а последний — образования более выгодного σ-комплекса IIIa? Ван-Лееувен [12] сделал очень простое предположение: менее устойчивый σ-комплекс IIIa более склонен к дальнейшим превращениям (т. е. к реакции внедрения). Если это действительно так, то можно ожидать, что вероятность образования разветвленной и линейной молекул будет зависеть от типа металла, а также и от других лигандов в комплексе, которые влияют на прочность связи металл — углерод (разд. 7.3). И как будет видно (разд. 9.6), это действительно подтверждается.

Совершенно иное предположение по этому поводу было сделано Хьюджесом и Пауэллом [13]. Они исследовали продукты взаимодействия замещенного π-аллилпалладийхлорида с замещенными бутадиенами и нашли, что структура и стереохимия этих продуктов совершенно не согласуются с классическим механизмом внедрения. Вместо последнего они предложили согласованный циклический процесс, в соответствии с которым образование связи углерод — углерод происходит вне координационной сферы металла. Применительно к рассматриваемой реакции это можно представить следующей схемой:

II → Co(C–C=C–C)···(бутадиен) → Co–C–C=C–C + C=C–C=C → (Co–C–C=C–C(C)–C–C=C–C цикл) → (π-аллил)Co–C–C–C(C=C)–C $\xrightarrow{C_4H_6}$ IV

IIIб

(9.10)

Предлагаемое в качестве промежуточного соединение IIIб отличается от соединения IIIа тем, что бутадиеновая молекула координирована в *транс*-конформации только одной своей двойной связью. Однако ей необходимо принять *цис*-ориентацию, чтобы вступить в циклический процесс, показанный на схеме (9.10). По данному механизму πσ-переход, приводящий к образованию стерически менее экранированной σ-связи металл — углерод, будет давать разветвленный димер 3-метилгептатриен. Несмотря на то что изложенный циклический механизм [13] не всеми признан, все же он дополняет механизм с внедрением сопряженных диенов. И в настоящий момент остается нерешенным вопрос, идут ли эти два механизма параллельно [т. е. реакция (9.10) с образованием разветвленного и реакция (9.9) с образованием линейного димеров], или линейный димер тоже образуется в процессе аналогичной циклической реакции, только исходя из стерически более экранированного σ-аллильного комплекса кобальта.

В заключение следует отметить, что упоминаемые здесь разные кобальтовые системы, по-видимому, вначале действуют по одному и тому же механизму, т. е. через стадию гидрида кобальта; исходные лиганды замещаются бутадиеном и продуктами его превращения. Промежуточное образование комплекса структуры IV в уравнении (9.8) было доказано экспериментально [11] в реакции с (η^3-аллил)$_3$Co. Для димеризации бутадиена были использованы также и некоторые железосодержащие системы, с которыми образуются те же продукты, но в разных относительных количествах. Так, $FeCl_3$ в присутствии триалкилалюминия и трифенилфосфина образует катализатор, который димеризует бутадиен при комнатной температуре, давая 70% 1,3,6-октатриена и только 30% разветвленного димера. Другие железосодержащие катализаторы дают более высокомолекулярные олигомеры и даже полимеры [8].

9.3.2. Механизм с нульзарядным металлом в качестве носителя кинетической цепи

Димеризация бутадиена на палладиевых катализаторах протекает по другому механизму [2, 14, 15]. Получаемые продукты характеризуются отсутствием метильных групп, и гидридный путь, обсуждаемый в предыдущем разделе, здесь полностью исключается. Так, катализатор бис-(трифенилфосфин)малеиновый ангидрид-Pd(0) в бензоле или ацетоне превращает бутадиен в 1,3,7-октатриен (7 ч, выход 85%):

$$2H_2C{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[115°C]{Pd} H_2C{=}CHCH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$$

В спиртовом растворе реакция идет быстрее, даже при более низких температурах, но зато молекула спирта включается в состав продукта. 1-Алкокси-2,7-октадиен и 1,3,7-октатриен образуются в этой реакции в соотношении, зависящем от использованного спирта и от условий реакции [15]. В метаноле, например, и с $Pd(0)[(C_6H_5)_3P]_4$ наблюдается практически исключительно образование метоксиоктадиенов со следующим соотношением изомеров [2]:

$$2\,H_2C{=}CHCH{=}CH_2 + ROH \begin{cases} \nearrow ROCH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \quad (90\%) \\ \searrow H_2C{=}CHCH(OR)CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \quad (10\%) \end{cases}$$

С фенолом образуется соответствующий феноксиоктадиен, примерно с таким же соотношением изомеров; в данном случае в качестве каталитической системы используют $(\eta^3\text{-}C_3H_5PdCl)_2$ или $PdCl_2$ и трифенилфосфин, а также фенолят натрия [2].

Алкокси- и феноксиоктадиены можно разложить до октатриенов и соответствующих спиртов на тех же катализаторах, но при пониженном давлении; присутствие фосфина необходимо для удержания палладия в растворе. Наиболее высокие выходы в синтезе 1,3,7-октатриена достигаются (благодаря более легкому разложению алкоксиоктадиена) при использовании гексафтор-2-фенилпропанола-2. После отгонки октатриенового продукта можно снова добавлять бутадиен, и цикл будет повторяться [2]. Во всех перечисленных реакциях не образуется существенных количеств тримеров и высших олигомеров. Однако тример можно получить, если использовать в этом синтезе 1,3,7-октатриен (в избытке) в качестве исходного.

Предложенный в работах [2, 14б] механизм этих интереснейших реакций был подсказан выдающимися работами Вилке по циклоолигомеризации бутадиена на никелевых катализаторах [1] (разд. 9.5). Вилке показал, что в качестве активных частиц вы-

ступают атомы Ni(0) («голый никель»), поддерживаемые в растворимом состоянии нейтральными лигандами, которые легко замещаются молекулами бутадиена. Важнейшим промежуточным соединением в реакции Вилке является комплекс I, для образования которого две молекулы бутадиена объединяются в координационной сфере Ni(0), давая бис-π-аллильный лиганд (L — третичный фосфин)

CH; H_2C CH — CH_2; L — Ni; H_2C CH — CH_2; CH
I

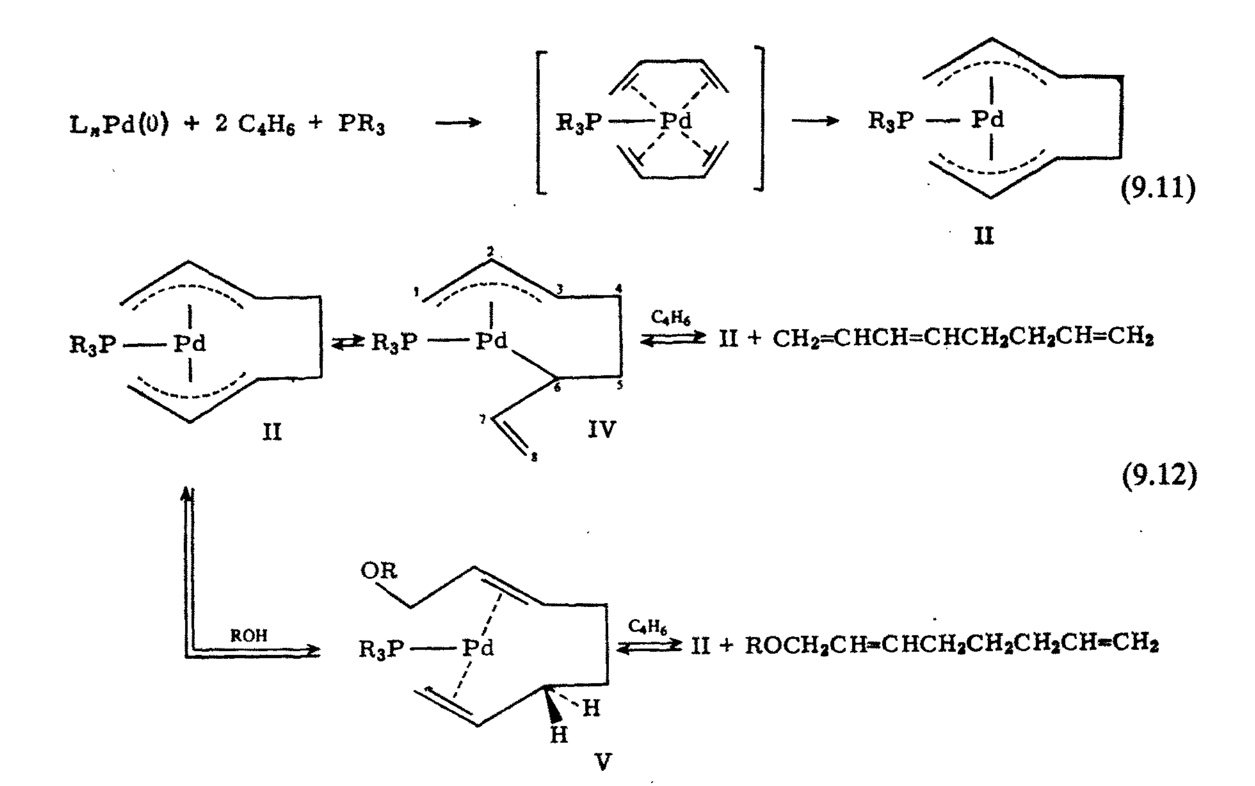
CH; H_2C CH — CH_2; L — Pd; H_2C CH — CH_2; CH
II

Pd; RO OR; Pd
III

Соответствующий Pd(0)-комплекс (II) был предложен в качестве активной частицы в подобного же рода системах, хотя все попытки выделить его не увенчались успехом [2, 14б]. В частном случае применения $PdCl_2$—$NaOC_6H_5$ в качестве катализатора выделили биядерный палладиевый комплекс III; он тоже может выступать в качестве активной частицы. Было сделано предположение, что фенолят натрия превращает $PdCl_2$ в более активное соединение, а именно в мостиковый биметаллический комплекс, расположенный внутри структуры III. Для проводимого здесь обсуждения целесообразнее использовать монометаллический комплекс II в качестве главного носителя кинетической цепи, в частности, потому, что необходимость наличия фосфина для удержания палладия в растворимом состоянии отмечалась многократно [2, 14].

После образования активной частицы II [уравнение (9.11)], для синтеза октатриена необходим только внутримолекулярный сдвиг водорода от C^4 к C^6 (возможно, через π-аллильное или σ-аллильное промежуточное соединение), как это показано на структуре IV в уравнении (9.12). Замещение триена новой молекулой бутадиена восстанавливает комплекс структуры II [см. уравнения (9.11) и (9.12)].

В присутствии спирта или фенола нуклеофильная атака RO^- на положение C^1 одной из π-аллильных групп приводит к образованию промежуточного соединения структуры V; опыты с CH_3OD показали, что протон присоединяется в положение C^6. Добавление новой порции бутадиена к 1-алкокси- или 1-феноксиоктадиену восстанавливает структуру II. Небольшое количество 3-алкоксиоктадиена (10%) образуется благодаря атаке RO^- на положение C^3. Наблюдаемое разложение октадиениловых эфиров в присутствии того же катализатора определяет равновесность всех стадий уравнения (9.12).



$L_nPd(0)$ + 2 C_4H_6 + PR_3
R_3P — Pd
R_3P — Pd
(9.11)
II
R_3P — Pd
II
R_3P — Pd
1
2
3
4
5
6
7
8
IV
C_4H_6
II + $CH_2=CHCH=CHCH_2CH_2CH=CH_2$
(9.12)
OR
ROH
R_3P — Pd
H
H
V
C_4H_6
II + $ROCH_2CH=CHCH_2CH_2CH_2CH=CH_2$

9.3.3. Превращение стирола

Стирол — это не только 1,3-диен, он имеет двойную связь в сопряжении с ароматической циклической системой. И действительно, он легко и селективно димеризуется до *транс*-1,3-дифенилбутена-1 в присутствии π-аллилникельиодида как катализатора [16]. Для этой реакции предложен [17] гидридный механизм, подобный схеме (9.8), по которой π-аллильная система стабилизует промежуточные соединения:

A: CH=CH, CH, CH–CH, C–CH, CH_2, Ni, I, H → CH=CH, CH, CH–CH, C—CH(CH_3), Ni, I $\xrightarrow{\text{стирол}}$ C_6H_5, CH_3, CH, Ni, I, CH–CH, CH, CH=CH, C–CH, CH_2

→ I, Ni, CH–CH, CH, CH=CH, C—$CHCH_2CH(C_6H_5)CH_3$ $\xrightarrow{\text{стирол}}$ A + $C_6H_5CH{=}CH{-}CH(C_6H_5)CH_3$

Последнее предположение основано на том факте, что стирол, подобно бутадиену (разд. 9.6), способен поддерживать никелевый катализатор в растворимом состоянии, в то время как другие алкены и винильные соединения, например этилен, пропилен или метилметакрилат, вызывают быстрое осаждение высокопористого Ni^0. Полагают, что первая молекула стирола после ее внедрения в связь Ni—*H* теряет ароматичность, позволяя тем самым π-аллильной группе стабилизовать центральный атом никеля. То же происходит и после внедрения второй молекулы стирола, однако на данной стадии через перенос β-атома водорода; это приводит к образованию продукта и к восстановлению активного центра. [По-видимому, циклический механизм по уравнению (9.10) можно рассматривать и в этом случае.] Можно предположить π-аллильное промежуточное соединение и для молибденового комплекса [18], для которого рентгеноструктурный анализ показал образование аллильной структуры такого типа:

C=C, C, C–C, C=CH_2, Mo, CO, CO, C_5H_5

9.4. СОДИМЕРИЗАЦИЯ С МОНОНЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Бутадиен и этилен взаимодействуют с образованием 1,4-гексадиена в присутствии разнообразных (железо, кобальт, никель) катализаторов циглеровского типа. Обычно необходимо добавление третичного фосфина или фосфита для удержания переходного металла в низшей степени окисления в растворе [19]. В качестве катализаторов можно использовать также и $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ или $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ в присутствии HCl [20] или органических хлоридов с подвижным атомом хлора [21]. В этом случае не образуется димеров этилена или бутадиена; это кажется странным, поскольку некоторые катализаторы (в частности, полученные на основе родия) в отсутствие бутадиена димеризуют этилен до бутенов с вполне сравнимыми скоростями реакций.

Во всех случаях при исследовании механизма реакции пришли к выводу, что именно гидрид металла является носителем кинетической цепи; в подтверждение этого механизма были представлены убедительные доказательства (см. ниже). Общую схему механизма для пары бутадиен—этилен без учета каких-либо других лигандов можно представить следующим образом:

$$\underset{\mathbf{I}}{H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \cdots M{-}H} \longrightarrow \underset{\mathbf{II}}{H_2C \overset{H}{\overset{|}{C}} CHCH_3\ (\pi\text{-}M)} \xrightarrow{+C_2H_4} \underset{\mathbf{III}}{M(CH_2CH{=}CHCH_3)(H_2C{=}CH_2)} \longrightarrow \underset{\mathbf{IV}}{M{-}CH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH_3} \xrightarrow[C_6H_{10}]{+C_4H_6} \mathbf{I} \qquad (9.13)$$

Причина, по которой этот синтез идет именно таким путем, по-видимому, состоит в комбинации термодинамического и пространственного эффектов. π-Аллильный комплекс II в уравнении (9.13) с уверенностью можно считать более стабильным, чем соответствующий этильный комплекс, а координация второй молекулы бутадиена к комплексу II затрудняется из-за наличия других

лигандов. Последняя стадия в приведенном цикле (IV → I) проходит благодаря тенденции к переносу β-атома водорода, который свершается сразу, как только становится доступным β-атом водорода.

Отметим, что почти исключительное образование 1,4-гексадиена требует, чтобы осуществился πσ-переход в аллильном комплексе (II → III) и чтобы образование σ-связи металл—углерод произошло бы на незамещенном конце π-аллильной группы. Сказанное обратно положению, создающемуся при димеризации бутадиена [уравнение (9.8)], и, возможно, является некоторым доказательством циклического механизма, предложенного для частного случая взаимодействия бутадиен—бутадиен [уравнение (9.10)]. Все же стерические причины (препятствие для образования σ-связи металл—углерод на замещенном конце π-аллильной группы из-за наличия лигандов) подтверждают альтернативный механизм.

Обсудим теперь более детально несколько систем для содимеризации с тем, чтобы представить себе более ясно общую схему реакции (9.13). Толман [22] использовал в качестве катализатора катион гидрида металла $[HNiL_4]^+$, где $L = P(OC_2H_5)_3$, получаемый протонированием NiL_4 серной кислотой в метаноле. При комнатной температуре такой комплекс реагирует с бутадиеном с образованием π-кротилникелевого катиона $[\pi\text{-}C_4H_7NiL_3]^+$. Реакция образования последнего не зависит от концентрации бутадиена и ингибируется фосфитовым лигандом, что указывает на диссоциацию лиганда от $[HNiL_4]^+$ до реакции с бутадиеном. Катион π-кротилникеля (его можно выделить при помощи PF_6^--аниона), по данным ПМР-спектроскопии, реагирует с этиленом с образованием комплекса, имеющего как π-кротильную группу, так и координированный этилен. При 100°С и в присутствии обоих мономеров содимеризация становится каталитическим процессом; главный продукт реакции — *транс*-1,4-гексадиен. Было сделано, вполне законное заключение, что определяющей скорость реакции стадией является внедрение этилена в связь аллил—металл.

Система $CoCl_2/(C_2H_5)_3Al$—ДФЭ[ДФЭ—1,2-бис-(дифенилфосфино)-этан, $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$] обнаруживает высокую активность и селективность при получении *цис*-изомера 1,4-гексадиена из бутадиена и этилена [23, 24]. Конверсия более 95% и селективность более 98% достигаются при проведении реакции в 1,2-дихлорэтане при 80—110°С. При более высокой температуре наблюдается уже изомеризация в термодинамически более устойчивый *транс-*,*транс*-2,4-гексадиен. Авторы данной монографии [24] исследовали механизм реакции и показали, что активной частицей является гидрид Co(I). Хлорид Co(II) растворяют в 1,2-дихлорэтане только в присутствии ДФЭ (ДФЭ : Co=2). Введение избытка $(C_2H_5)_3Al$ приводит к образованию темно-коричневого комплекса (размытые полосы при 14 100 и 17 900 см$^{-1}$), очень низкие коэффициенты экстинкции для которого

($\varepsilon < 100$) указывают на его октаэдрическую структуру (разд. 5.2.1). В избытке тетрагидрофурана этот комплекс разлагается и образуется красный [(ДФЭ)$_2$Co(I)H] [25]; при дальнейшем добавлении $(C_2H_5)_3Al$ коричневый комплекс появляется снова. В работе [24б] наблюдали образование парамагнитного гидрида Co(II) еще до получения активных частиц. Последний образуется, вероятно, в результате следующих реакций: лигандный обмен Cl/C_2H_5, перенос β-атома водорода с образованием гидрида Co(II), снова лигандный обмен Cl/C_2H_5, восстановление Co(II) → Co(I) при гомолитическом расщеплении связи Co(II)—C. Сам гидрид Co(I) красного цвета не является катализатором содимеризации бутадиена с этиленом, для его активации необходимо комплексообразование с алкилалюминием. Следовательно,

$$(\text{ДФЭ})_2\text{Co(I)H} \underset{\text{ТГФ}}{\overset{(C_2H_5)_3\,Al}{\rightleftarrows}} \text{Катализатор}$$

На основании этих наблюдений для коричневого комплекса предложили октаэдрическую структуру

$$\text{(P–P)}_2\text{Co(H)}\cdots\text{Al(Et)}_3 \xrightarrow{C_4H_6} \text{(P–P)(C}_4\text{H}_6\text{)Co(H)}\cdots\text{Al(Et)}_3$$

Мостиковая структура предложена, конечно, по аналогии с другими системами Циглера. В присутствии обоих субстратов один из ДФЭ-лигандов, возможно, замещается бутадиеном. Если затем присоединением гидридного водорода к бутадиену получить π-кротильный лиганд, то начинается каталитический цикл, приведенный на схеме (9.13). Алкилалюминий не остается в составе комплекса в каталитическом цикле, поскольку никаких лигандов, способных к образованию мостиков, в этом цикле не обнаружено.

Механизм реакции содимеризации на системе $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$—HCl был изучен Крамером [20]. Димерный родиевый комплекс он получал *in situ* путем восстановления $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ этиленом. Активные частицы образуются путем окислительного присоединения HCl к родиевому димеру; одновременно происходит расщепление последнего и повышение степени окисления родия от I до III. Одна из этиленовых молекул внедряется в Rh—H-связь [уравнение (9.14)]. Затем σ-этилродиевый комплекс координирует одну бутадиеновую молекулу, а обратимый сдвиг водорода от этильной группы к диену приводит к образованию π-этилен-π-кротильного

комплекса [уравнение (9.15)]. Затем этот комплекс подвергается еще одному превращению: кротильная группа и этилен объединяются и получается комплекс 4-гексенилродия.

$$[RhCl(C_2H_4)_2]_2 + 2\,HCl \rightarrow 2\,RhCl_2(C_2H_5)(C_2H_4) \quad (9.14)$$

$$RhCl_2(C_2H_5)(C_2H_4) + C_4H_6 \rightleftarrows \underset{\underset{H_2C{=}CH_2}{\vdots}}{\underset{Rh}{|}}\!\!\!\!\!\!\!\! H_2C\overset{\overset{H}{C}}{\cdots}CH{-}CH_3 + C_2H_4 \quad (9.15)$$

Таким образом, получается комплекс, соответствующий структуре IV в уравнении (9.13), и обычный для данной реакции цикл продолжается. Следует обратить внимание на то, что для данного типа катализатора первая содимеризация обращена (сначала внедрение этилена в связь металл—водород, а затем внедрение бутадиеновой молекулы), поскольку она начинается с участием уже предварительно приготовленного комплекса с этиленом.

Поскольку никелевый катализатор Толмана дает главным образом *транс*-1,4-гексадиен, а кобальтовый катализатор дает селективно *цис*-изомер, то стереоспецифичность реакции в этих случаях зависит, очевидно, от *син—анти*-равновесия для π-аллильного комплекса II в схеме (9.13). Как уже было отмечено в разд. 9.1, первым продуктом внедрения бутадиена в связь металл—водород является *анти*-форма. Если реакция идет дальше (до того, как установится равновесие), то можно ожидать получения *цис*-гексадиена, в то время как син-форма π-аллильной группы должна приводить к образованию *транс*-изомера.

Содимеризация бутадиена с этиленом была выбрана здесь как удобный пример, хотя понятно, что эта реакция распространяется и на замещенные 1,3-диены, и на разнообразные моноалкены. Так, интересна комбинация 1,3-циклооктадиена с этиленом на катализаторе [π-аллилникельхлорид плюс $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ плюс оптически активный фосфин], приводящая к образованию оптически активного 3-винилциклооктена [26]. Оптическая чистота порядка 70% была получена при использовании (—)-диментилизопропилфосфина при 0°С.

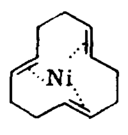
9.5. ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ

Считают, что катализаторы на основе нульзарядного никеля, широко исследованные Вилке, Хаймбахом и их сотр. [1, 27, 28], являются наиболее удачными для циклизации, хотя в литературе

[8] имеются сообщения об использовании катализаторов и другого типа.

В данной главе рассмотрение будет ограничено особо активными катализаторами, содержащими Ni(0). Их легко можно получить восстановлением ацетилацетоната никеля в бензольном растворе алюминийорганическим соединением (триизобутилалюминий) в присутствии подходящего лиганда [27б]. Особенно эффективными стабилизующими лигандами являются циклические олигоалкены, (1,5-циклооктадиен или 1,5,9-циклододекатриен), но может быть использован и сам бутадиен. В отсутствие такого стабилизующего лиганда восстановление ацетилацетоната никеля приводит к осаждению металлического никеля. Само восстановление Ni(II) → Ni(0) алкилалюминием протекает обычным путем, через обмен лигандов между никелевым и алюминиевым центрами, гомолитическое расщепление связей никель—углерод и (или) перенос β-атома водорода [29].

Ni(0)-комплекс *транс, транс, транс*-1,5,9-циклододекатриена (ЦДТ) можно выделить в кристаллическом виде (красные иглы); его структура определена рентгеноструктурным анализом [30]:



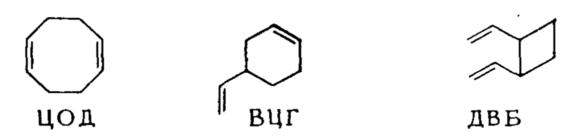
ЦДТ–Ni(0)

Этот комплекс имеет 16-электронную конфигурацию; он очень реакционноспособен, чрезвычайно неустойчив на воздухе, но сравнительно стабилен в воде. Его можно стабилизовать добавлением фосфинового лиганда. ЦДТ-Ni(0) катализирует циклизацию, которая будет обсуждена в последующих разделах. Другой путь его получения — восстановление Ni(II) *in situ*.

Реакции циклизации бутадиена с образованием циклов C_8 и C_{12}, так же как и социклизации его с этиленом с образованием цикла C_{10}, довольно интересные реакции, если учесть все трудности, встречающиеся при получении неароматических циклов средней величины из α,ω-бифункциональных линейных молекул в сильно разбавленных растворах [1а]. Наоборот, катализируемая Ni(0) циклоолигомеризация может протекать и при высоких концентрациях бутадиена, даже и в отсутствие растворителя. Очевидно, сам катализатор вынуждает нужное число мономерных молекул располагаться так, чтобы это оказалось благоприятным для замыкания цикла.

9.5.1. Циклодимеризация бутадиена

Если восстановление ацетилацетоната никеля [Ni(acac)$_2$] проводить в присутствии избытка бутадиена и фосфина или фосфита (P : Ni = 1), то Ni(0) будет удерживаться в растворе бутадиеном и соответствующим фосфорсодержащим лигандом. При этом бутадиен будет превращаться каталитически в циклические димеры: *цис*, *цис*-1,5-циклооктадиен (ЦОД), винилциклогексен (ВЦГ) и *цис*-1,2-дивинилбутан (ДВБ):



Величина фракции каждого образующегося димера зависит от используемого фосфорного лиганда [табл. (9.1)] и от степени кон-

Таблица 9.1

Циклодимеризация бутадиена в присутствии (C_8H_{12})NiL

Зависимость состава продуктов реакции от типа L.

$T = 80°C$; давление нормальное; продолжительность 3 ч [27б]

L	ЦОД, %	ВЦГ, %	$>C_8$, %
$(C_6H_{11})_3P$[a]	41	40	19
$(C_6H_5)_3P$	64	27	9
$(C_6H_5O)_3P$	81	7,4	11,6
(o-$CH_3C_6H_4O)_3P$	92	5,7	2,3
(o-$C_6H_5C_6H_4O)_3P$	96	3,1	0,9

[a] Трициклогексилфосфин.

версии. Так, при менее чем 85%-ной конверсии наблюдают образование значительных количеств ДВБ (до 40% от общего продукта). При более высоких степенях превращения количество этого димера незначительно; очевидно, по мере того как уменьшается концентрация исходного мономера, он превращается в один из других димеров.

При низкой температуре был выделен промежуточный продукт I, имеющий при металле лиганд C_8 с открытой цепью (27б). Это позволило предложить следующую схему димеризации:

ДВБ

$\pm$ LNi

$Ni + 2\,C_4H_6 + L \longrightarrow$ L—Ni ⇄ L—Ni ⇄ L—Ni

I II III

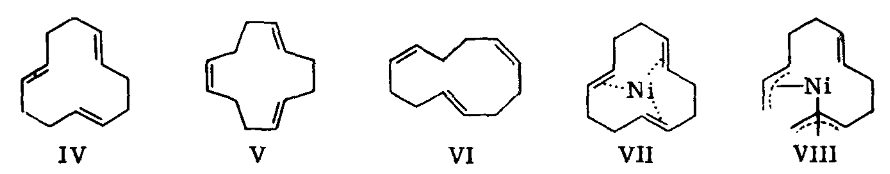
$-$ LNi $-$ LNi $-$ LNi

ЦОД ВЦГ

Попытаемся объяснить влияние лиганда L на равновесие I ⇄ II ⇄ III. Сильные электроноакцепторы типа трифенилфосфита стабилизуют бис-π-аллилникелевый комплекс I, который преимущественно превращается в ЦОД. Третичные фосфины (алкилфосфин > арилфосфин) способствуют превращению одного из π-аллильных концов в σ-аллильную группу, которая преимущественно дает ВЦГ. И действительно, промежуточный комплекс III (L — трициклогексилфосфин) был идентифицирован в растворе методом ЯМР-спектроскопии [30].

9.5.2. Циклотримеризация

В отсутствие фосфинового или фосфитового лиганда Ni(0)-катализатор превращает бутадиен в циклический тример ЦДТ. С наибольшим выходом получается изомер, у которого все три двойные связи в *транс*-конфигурации (IV); при температуре $\leqslant 100°C$ [27а] он получается с 80—90%-ной селективностью в смеси с *транс, транс, цис*-(V)- и *транс, цис, цис*-(VI)-изомерами (*цис, цис, цис*-изомер не образуется совсем).



И в этом случае идентификация промежуточных соединений позволяет понять механизм реакции. Катализатор — комплекс ЦДТ-Ni(0) (VII) растворяют в бутадиене при —40°C; избыток бутадиена затем отгоняют тоже при —40°C. Полученный остаток содержит

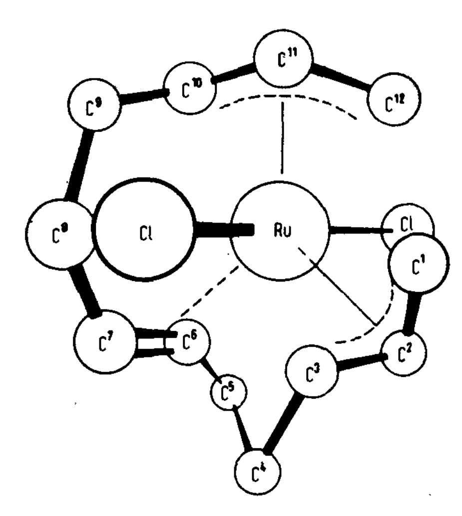


Рис. 9.2. Структура комплекса $RuCl_2$–тример бутадиена [31].

весь ЦДТ из комплекса VII плюс кристаллический никелевый комплекс того же состава, что и VII, но с другой температурой плавления (а именно, 1°C по сравнению с 102°C для VII). По-видимому, бутадиен вытесняет ЦДТ из никелевого центра; при такой низкой температуре не было обнаружено никакого каталитического действия, и реакция останавливается на образовании промежуточного соединения VIII, структура которого была определена методом ЯМР-спектроскопии. Предполагаемая структура подобна структуре рутениевого комплекса (рис. 9.2), образующегося из $RuCl_4$ и бутадиена и детально исследованного методом рентгеноструктурного анализа [31].

На основании структуры промежуточного комплекса VIII Вилке и сотр. [27а] предложили следующий механизм каталитической циклотримеризации бутадиена:

$Ni(acac)_2 + R_3Al$ или (ЦДТ)Ni(0) $\xrightarrow{+2\,C_4H_6}$ Ni → Ni $\xrightarrow{+C_4H_6}$ Ni → Ni $\xrightarrow{2C_4H_6,\ -ЦДТ}$ Ni

Несмотря на то что никелевый комплекс с α,ω-бисаллильным лигандом был изолирован только в присутствии фосфита (комплекс I в разд. 9.5.1), все же предполагают ступенчатый процесс, в котором образуется димерный лиганд еще до того, как третья молекула мономера внедряется в активный комплекс. Как только бутадиеновые молекулы вытесняют ЦДТ из комплекса Ni(0), каталитический цикл прекращается. Полагают, что хелатирующее действие двух сопряженных диенов выгоднее, чем взаимодействие с тремя изолированными двойными связями ЦДТ, и настоящей активной частицей является сам атом никеля («голый никель») [1а].

9.5.3. Прочие примеры циклизации

Образование циклического тримера ЦДТ существенно подавляется, если этилен и бутадиен взаимодействуют с одним из Ni(0)-катализаторов, упоминаемых в предыдущем разделе; вместо этого проходит социклизация обоих мономеров. При температуре $\leqslant 40°C$ преимущественно образуется *цис,транс*-1,5-циклодекадиен с некоторой примесью линейного декатриена [27в]

В реакциях циклодимеризации, циклотримеризации и социклоолигомеризации используют также и замещенные бутадиены — изопрен, пиперилен, 2,3-диметилбутадиен и другие. И именно этим путем стало доступно большое число замещенных циклических соединений; как правило, при этом образуются смеси изомерных продуктов [28]. Ниже приведены некоторые из таких реакций:

а) Циклодимеризация *транс*-пиперилена

20 % превращения

Ni–L; 30°C

86% 6%

б) Социклотримеризация бутадиена, изопрена и этилена

23% превращения

Ni–L; 40°C

41% 37% 22%

в) Социклотримеризация бутадиена и изопрена

$$\text{бутадиен} + \text{изопрен} + \text{бутадиен} \xrightarrow[\text{Ni(0)}]{25\ \%\ \text{превращения}} \text{метилциклододекатриен}$$

9.6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основным промышленным использованием сопряженных диенов является, конечно, превращение их в эластомеры. Хотя только синтетический 1,4-*цис*-полиизопрен [32] обнаруживает сходство с природным каучуком, все же производство полибутадиена и стиролбутадиеновых каучуков значительно более развито, как по

Таблица 9.2

Четыре изомера полибутадиена, образующиеся в зависимости от используемого растворимого катализатора

Тип изомера	Структурная формула	Температура плавления и свойства	Каталитическая система	Литература
1,4-*цис*	$-[CH_2-CH{=}CH-CH_2]_n-$	2°C, эластомер	$CoCl_2 \cdot 2py$ — $(C_2H_5)_2AlCl$	34
			$Co_2(CO)_8$—$AlBr_3$—$Al(C_2H_5)_3$	34
			TiI_4—$Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$	34
			$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Ni(O_2CCF_3)]_2$	47
1,4-*транс*	$-[CH_2-CH{=}CH-CH_2]_n-$	140°C, термопласт	VCl_4—$Al(C_2H_5)_3$	34
			$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)NiI]_2$	47
			$[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Ni \times (O_2CCF_3)]_2$—$P(OR)_3$	47
			$RhCl_3$—C_2H_5OH (или H_2O)	34
1,2-изотактический	$-[CH_2-CH(CH{=}CH_2)-CH_2-CH(CH{=}CH_2)]_n-$ (винильные группы по одну сторону цепи)	126°C, термопласт	$Cr(acac)_3$—R_3Al[a]	34
1,2-синдиотактический	$-[CH_2-CH(CH{=}CH_2)-CH_2-CH(CH{=}CH_2)]_n-$ (винильные группы чередуются по разные стороны цепи)	156°C, термопласт	$V(acac)_3$—R_3Al[a]	34

[a] acac — анион ацетилацетоната.

тоннажу, так и по глубине разработки процессов [33]. Ниже будет рассмотрен только полибутадиен, структурная и геометрическая изомерия которого обусловливает существование четырех разных полибутадиеновых структур (табл. 9.2).

При получении всех четырех изомеров была достигнута чистота $\geqslant$95%; при этом использовали растворимые системы с переходным металлом (типа катализатора Циглера или монометаллического типа).

Оказалось, что реакция полимеризации чрезвычайно чувствительна ко всем факторам, влияющим на геометрию металлсодержащего центра, таким, как природа самого металла, его формальная степень окисления, число лигандов, связанных с металлом, и их характер [34, 47]. Несмотря на то что взаимозависимость структуры активного центра и стереорегулярности полимера еще не понята во всех ее деталях, все же некоторые представления уже имеются.

9.6.1. Структурная изомерия

В настоящее время уже известно, что структурная изомерия (образование 1,2- или 1,4-полимера) определяется, по существу, природой самого переходного металла. 1,2-Присоединение, когда только одна из двойных связей участвует в полимеризации, превалирует на циглеровских системах, получаемых из переходных металлов V и VI групп, в частности V, Cr [34] и Mo [35]. Известно, что на хромосодержащих катализаторах тактичность сильно зависит от соотношения алкилалюминий — соль хрома [36]. При соотношении Al : Cr $\geqslant$ 10 получается чистый изотактический полимер, при Al : Cr = 2 — чистый синдиотактический, а при промежуточных значениях Al : Cr одновременно образуются оба полимера. Очевидно, существует по крайней мере два типа активных мест различной геометрии, по-видимому, с разным состоянием окисления и с разным лигандным окружением металла.

С одной стороны, 1,2-присоединение рассматривают как реакцию полимеризации, протекающую только по одной двойной связи, аналогично циглеровской полимеризации α-алкенов. Решающей предпосылкой здесь является доступность для мономера только одного координационного места. С другой стороны, полагают [13], что 1,2-присоединение — это характерная реакция диенов, протекающая по согласованному циклическому механизму, когда C—C-связь образуется вне координационной сферы металла, как это уже обсуждалось по поводу уравнения (9.10) в разд. 9.3. Окончательное решение этого вопроса требует дальнейших исследований.

1,4-Присоединение является характерным свойством сопряженных диенов; в этом случае используют катализаторы типа циглеровских на основе титана или металлов VIII группы, а также и

монометаллические (VIII группа) катализаторы. Несмотря на то что промышленное производство (в частности, очень важного 1,4-*цис*-полибутадиена) базируется в основном на более активных (часто гетерогенных) биметаллических системах, исследования механизма реакции были проведены с монометаллическими комплексами известной структуры.

Натта и сотр. еще в 1964 г. сообщили о полимеризации бутадиена на π-аллилникельбромиде и уже тогда полагали, что растущий конец цепи стабилизуется благодаря π-аллильной координации с металлом [37]. Современные исследования методом ПМР-спектроскопии этих полимеризующихся систем [38, 39] четко подтверждают механизм с образованием π-аллильных промежуточных соединений. Полагают, что π-аллильный лиганд переходит в σ-аллильную группу под влиянием координированного бутадиена; после внедрения молекулы мономера по σ-связи металл—углерод растущий конец цепи может снова стабилизоваться в виде π-аллильного лиганда. Если не учитывать прочие лиганды, то можно представить следующий механизм реакции:

$$\text{HC}\langle(\text{CH}_2)(\text{CH}-\text{CH}_2\text{P}_n)\rangle\cdots\text{M} \underset{}{\overset{\text{C}_4\text{H}_6}{\rightleftharpoons}} \text{P}_n\text{CH}_2\text{CH{=}CHCH}_2\text{M}\cdots(\text{C}_4\text{H}_6) \longrightarrow \text{HC}\langle(\text{CH}_2)(\text{CH}-\text{CH}_2\text{P}_{n+1})\rangle\cdots\text{M} \qquad (9.16)$$

т. е. инициирование 1,4-полимеризации π-аллильным или π-кротильным комплексом металла и далее известным путем. При использовании катализаторов циглеровского типа, как обычно, первой стадией предполагается алкилирование переходного металла. Внедрение мономерной молекулы по связи металл—углерод (или по связи металл—водород, образуемой после отщепления β-атома водорода алкильной группы) и дает начальный π-аллильный комплекс

$$\text{R–M} + \text{C}_4\text{H}_6 \longrightarrow \text{R–M}\cdots(\text{C}_4\text{H}_6) \longrightarrow \text{HC}\langle(\text{CH}_2)(\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})\rangle\cdots\text{M}$$

R = алкил или H

В системе $RhCl_3$—C_2H_5OH (или H_2O) (табл. 9.2) каталитический процесс может проходить путем окислительного присоединения молекулы спирта (или воды) с образованием необходимого H-лиганда. И действительно, полимеризация бутадиена на $RhCl_3$ в воде, обогащенной тритием, дает меченный тритием полимер [34]. Таким образом, можно сделать заключение, что уравнение

(9.16) приближенно описывает механизм также стадии роста цепи при 1,4-полимеризации, независимо от характера стадии инициирования.

9.6.2. Геометрическая изомерия

Из данных табл. 9.2 можно видеть поразительное влияние лигандов на геометрическую изомерию образующегося полимера (1,4-*цис* или 1,4-*транс*) для конкретного случая использования катализаторов на основе π-аллилникеля, подробно описанного Тесси и сотр. [47]. Димерные каталитические комплексы (в растворах) слабо диссоциируют на мономерные (уравнение 9.17), где X — анионный лиганд (Cl^- или CF_3COO^-); органическими лигандами могут быть π-аллильная (R = H) или π-кротильная (R = CH_3) группы.

$$\mathrm{HC}\langle^{\mathrm{CHR}}_{\mathrm{CH_2}}\rangle\mathrm{Ni}\langle^{\mathrm{X}}_{\mathrm{X}}\rangle\mathrm{Ni}\langle^{\mathrm{H_2C}}_{\mathrm{HCR}}\rangle\mathrm{CH} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{HC}\langle^{\mathrm{CHR}}_{\mathrm{CH_2}}\rangle\mathrm{NiX} \qquad (9.17)$$

Именно моноядерный комплекс, по-видимому, и является активным. Такое заключение было сделано на основании кинетических исследований, показавших, что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора [17, 40, 41, 47] (разд. 9.6.3).

Наиболее простое объяснение *цис*- или *транс*-специфичности реакции полимеризации основано на монодентатной, соответственно бидентатной, координации диена. Такая гипотеза была первоначально выдвинута Арлманом [42] для случая гетерогенного катализатора Циглера, полученного из различных кристаллических модификаций хлорида титана(III); α-$TiCl_3$, который имеет только одно свободное координационное место на один активный центр и промотирует образование 1,4-*транс*-полибутадиена; β-$TiCl_3$, который имеет активные центры с одной и с двумя координационными вакансиями, а поэтому дает смесь *транс*- и *цис*-полимерных молекул. Возможно, рис. 9.3 поможет объяснить, как монодентатная координация способствует 1,4-внедрению в связь металл—углерод. Бутадиеновая молекула координируется только одной из двух своих связей, в *s*-*транс*-конформации. Полагают, что плоскость бутадиеновой молекулы параллельна плоскости, образуемой металлом и другими лигандами. C^α — это первый атом углерода растущей полимерной цепи; он образует σ-аллильную связь под влиянием координированного мономера. Существенным подтверждением является тот факт, что расстояние C^α — C^4 короче, чем C^α — C^2.

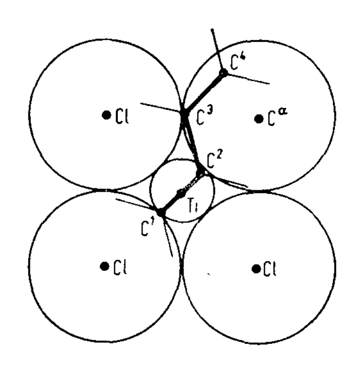


Рис. 9.3. Положение бутадиена при α-$TiCl_3$ активном центре, имеющем только одно координационное место [42].

Считают, что именно это обстоятельство приводит к преимущественному взаимодействию C^α с C^4, а следовательно, и к образованию 1,4-*транс*-полибутадиена. (Другие комплексы металлов, другой геометрии, могут способствовать 1,2-присоединению.) Приняв такую общую картину реакции, необходимо теперь обсудить влияние лигандов, наблюдаемое в случаях использования π-аллилникелевых катализаторов. Варьируя анионный лиганд, можно получать геометрические изомеры от 98%-ного *цис*- ($X = CF_3COO^-$) до 99%-ного *транс*-изомера ($X = I^-$) [47]. (Приведенные данные относятся к полимеризации в алифатических углеводородах в качестве растворителей при 30—40°С.) Однако чистый *цис*-катализатор бис(π-аллилникельтрифторацетат) превращается в чистый *транс*-катализатор простым добавлением сильно координирующего лиганда, такого, как третичный фосфит (табл. 9.2). Моноядерная форма катализатора [уравнение (9.17)] имеет достаточно места для бидентатной координации бутадиена. В случае когда $X = CF_3COO^-$, такая координация облегчается еще и электроноакцепторными свойствами этого анионного лиганда. Но если в систему добавить такой сильно координирующий лиганд, как третичный фосфит типа $P(OR)_3$, то он может занять одно координационное место у моноядерного катализатора, препятствуя тем самым бидентатной координации бутадиена и приводя к образованию 1,4-*транс*-полибутадиена. I^- как лиганд, наоборот, плохой электроноакцептор, и, следовательно, связь Ni—X значительно более ковалентна при X = I. Бóльшая электронная плотность на металлическом центре приводит к участию только одной двойной связи, и опять-таки происходит *транс*-внедрение.

Такая простая интерпретация экспериментальных данных, однако, не совсем удовлетворительна для объяснения 1,4-*цис*-внедрения. Если предположить, что растущая цепь после каждой стадии внедрения стабилизуется в виде π-аллильного комплекса, как это показано в уравнении (9.16), то *цис*-кофигурация не нужна,

и будет образовываться только термодинамически выгодная *син*-форма π-аллильного комплекса*. А эта *син*-форма скорее всего будет давать после внедрения следующего мономера 1,4-*транс*-конфигурацию. Чтобы обойти это противоречие, Тесси предположил [47], что σ-аллильная форма растущей цепи имеет определенное время жизни, в течение которого внедряется много мономерных единиц, — еще до того, как комплекс перестраивается в π-аллильную форму, называемую «спящим» состоянием активного комплекса. Такой механизм, конечно, приложим и к *транс*-полимеризации.

Несколько другое объяснение для *цис*-полимеризации дает Фурукава [44]; он предположил, что внутримолекулярная координация двойной связи предпоследнего мономерного звена (названная «кусающей в хвост» координацией) по чисто стерическим причинам вынуждает последнее звено цепи принимать *цис*-форму.

9.6.3. Эквибинарные полидиены

Тесси и сотр. [43, 47] открыли новый тип специфического контроля при полимеризации бутадиена на π-аллилникелевых катализаторах, в частности на очень активном $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Ni\,(CF_3COO)]_2$. Если работать с этим катализатором в алифатических углеводородах, то получается чистый 1,4-*цис*-полимер, а добавление сильных лигандов ведет к получению чистого 1,4-*транс*-полимера (см. разд. 9.6.2). При введении некоторых лигандов со средней координирующей способностью, таких, как трифторуксусная кислота, а также ароматический, непредельный или хлорированный углеводород, наблюдается заметная тенденция к образованию равных количеств *цис*- и *транс*-полимера.

В большинстве случаев *цис*- и *транс*-звенья распределены вдоль полимерной цепи беспорядочно, но при применении хлорированных углеводородов имеется заметная тенденция к *цис-транс*-чередованию. Таким полимерам было дано название *эквибинарные полидиены*. Эквибинарный состав полимера, в зависимости от типа и количества добавляемого лиганда, приведен на рис. 9.4.

Можно ожидать, что полимеризация в бензоле в качестве растворителя будет тоже давать эквибинарный полибутадиен. В этом случае имеется, однако, существенная деталь: при очень низких концентрациях катализатора возрастает содержание *цис*-изомера. Фракционирование полимера, полученного при таких условиях, свидетельствует об образовании двух типов полимерных молекул — эквибинарного и чистого *цис*-полимера, очевидно, за счет

* Данные ЯМР действительно показывают, что различные π-аллильные катализаторы, образуя *цис*- или *транс*-полимер, всегда присутствуют в наиболее вероятной *син*-форме [47].

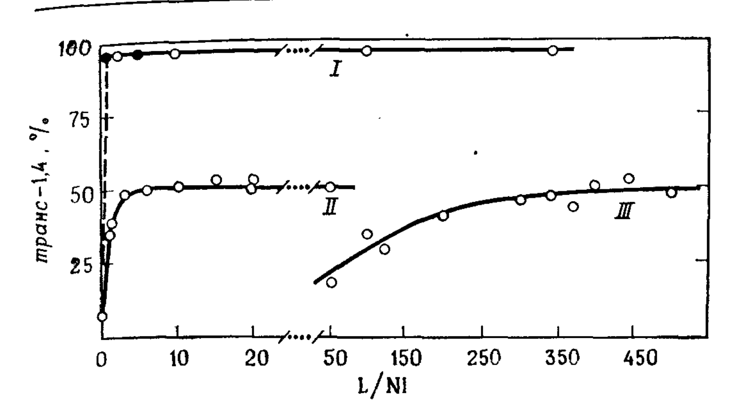


Рис. 9.4. Изомерный состав 1,4-полибутадиена [47].

Катализатор: $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)\text{-}Ni(CF_3COO)]_2$; растворитель — *н*-гептан; **добавляемые лиганды:** $(C_6H_5O)_3P$, C_2H_5OH(*I*); CF_3COOH(*II*); C_6H_6(*III*).

наличия двух типов активных центров. В условиях чисто эквибинарной полимеризации общая скорость процесса не пропорциональна корню квадратному, а имеет первый порядок по концентрации катализатора.

В соответствии со всеми этими наблюдениями было сделано заключение, что эквибинарная полимеризация проходит на биядерной форме катализатора. До сих пор не ясно, почему слабо координирующие лиганды (или растворители) препятствуют диссоциации биядерного катализатора и каков настоящий контроль за механизмом реакции. Более глубокое исследование этого специфического катализа, возможно, поможет выяснить определенные аспекты стерического контроля в реакциях, катализируемых переходными металлами, тем более что были получены и другие примеры эквибинарных структур. Так, эквибинарные (1,4-1,2)-полибутадиен, (*цис*-1,4- 3,4)-полиизопрен и (1,2- 3,4)-полиизопрен описаны в литературе; при каталитическом действии циклопропана на алкены и при изомеризации аллиламидных производных в определенных условиях реакций [47] тоже были найдены смеси 1 : 1 *цис*- и *транс*-изомеров.

9.6.4. Кинетика и молекулярные массы

1,4-*транс*-Полимеризация бутадиена на π-аллилникельиодиде была исследована в различных растворителях дилатометрическим методом [17, 40, 41]. Установлено, что скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации мономера вплоть до сравнительно высоких конверсий (рис. 9.5), а это указывает на постоянство концентрации активных каталитических центров.

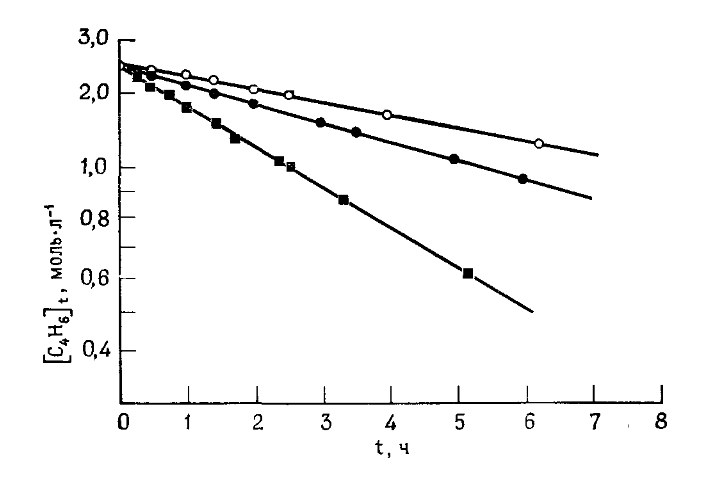


Рис. 9.5. Полимеризация бутадиена на π-аллилникельиодиде.
$[C_4H_6]_0 = 2{,}4$ моль · л$^{-1}$; $T = 50°C$; ○ $[Ni] = 11{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$, бензол; ● $[Ni] = 17{,}0 \times 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$, тетрагидрофуран; ■ $[Ni] = 10{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$, 1,2-дихлорэтан [17].

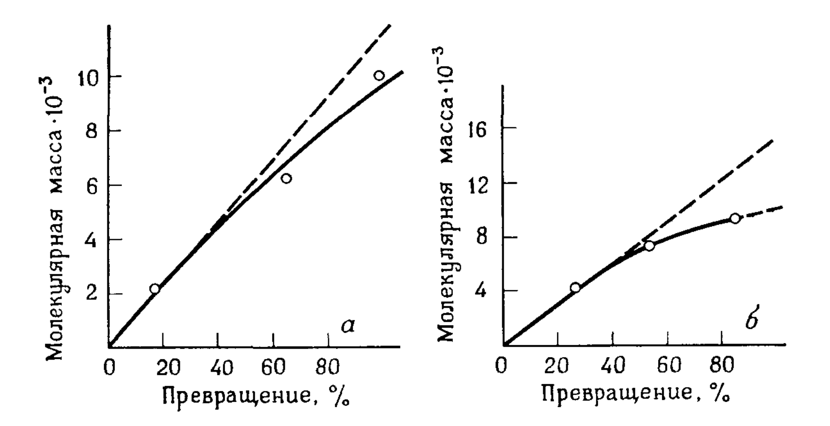


Рис. 9.6. Молекулярный вес полибутадиена (осмометрически) как функция степени превращения.
$[C_4H_6]_0 = 2{,}4$ моль · л$^{-1}$, $T = 50°C$; *а* — $[Ni] = 11{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$, бензол; б — $[Ni] = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль · л$^{-1}$, 1,2-дихлорэтан [17].

Как уже упоминалось в разд. 9.6.2, скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора. Это можно интерпретировать следующим образом: поскольку число активных мест постоянно (нет обрыва цепи), то пропорциональность скорости корню квадратному в течение всего времени поли-

меризации может выдерживаться только в том случае, если активный моноядерный комплекс (после внедрения мономерного звена или нескольких звеньев, разд. 9.6.2) рекомбинирует с другим активным местом с регенерацией биядерного комплекса. Другими словами, равновесие (9.17) справедливо также и для случая полимеризации, когда R — растущая цепь.

Рассмотренный механизм полимеризации должен приводить к образованию «живых» полимеров. И полибутадиен, получаемый с π-аллилникельиодидом, обнаруживает такое свойство данного типа полимеров, как линейное увеличение молекулярной массы с увеличением степени конверсии (по крайней мере, до 50%; рис. 9.6). Если все никелевые центры способны к внедрению бутадиена, то можно получить следующее выражение для среднечисловой молекулярной массы:

$$\text{Молекулярная масса} = \frac{[C_4H_6]_0 - [C_4H_6]_t}{[Ni]_{total}}.$$

По этому уравнению рассчитаны пунктирные линии на рис. 9.6. Отклонение от прямых в области конверсий, где скорость полимеризации все еще первого порядка по концентрации мономера, указывает, что молекулярная масса понижается из-за процесса (или процессов) передачи цепи, без изменения общей скорости реакции. Предположительно это два следующих процесса: передача цепи на мономер [аналогично наблюдаемому при линейной димеризации, уравнение (9.8)] и внутримолекулярная передача цепи (сополимеризация с изолированной двойной связью в цепи):

$RCH_2CH{=}CHCH_2$ (⋮ Ni) — Ni — $CH_2CH{=}CHCH_2$ (цикл) $\longrightarrow$ $RCH_2CH{-}CHCH_2$ (Ni при CH; $CH_2CH{=}CHCH_2$ при CH, цикл) $\longrightarrow$ NiH + $RCH_2CH{=}CCH_2$ ($CH_2CH{=}CHCH_2$ при C, цикл)

(9.18)

Отметим, что после сополимеризации с изолированной двойной связью аллильная стабилизация уже невозможна, поэтому перенос β-атома водорода приводит к образованию гидрида никеля, который затем продолжает кинетическую цепь. Действительно, этот же эффект позволяет регулировать молекулярную массу полибутадиена путем добавления этилена. Отметим, что межмолекулярная передача цепи путем сополимеризации с изолированной двойной связью другой полимерной молекулы не будет понижать среднечисловую молекулярную массу, поскольку число полимерных молекул на одну никелевую частицу будет оставаться тем же.

Обе предполагаемые передачи цепи идут через внедрение бутадиена в связь никель—водород для продолжения кинетической цепи, и, следовательно, обе ведут к образованию полимерных молекул с концевой метильной группой; такие концевые группы действительно найдены [47]. Хотя передачу цепи на мономер полностью нельзя исключить, все же приведенное выше отклонение молекулярной массы от линейной зависимости при более высоких конверсиях (большее количество полимера, меньшее — мономера) свидетельствует о передаче цепи на полимер по схеме (9.18).

Такие же результаты были получены и на катализаторе $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)Ni(CF_3COO)]_2$ в условиях получения эквибинарного полибутадиена [43б]. Дополнительно ЯМР-спектроскопией было показано, что все π-аллилникелевые центры активны в инициировании цепи (исчезновение четких дублетов *син-* и *анти*-протонов $\eta^3\text{-}C_3H_5$-группы) и что инициирование цепи (т. е. внедрение первой молекулы бутадиена в связь аллил—металл) и дальнейшие стадии роста проходят при сравнимых скоростях реакции. «Живой» характер полимера подтверждается опытами при низком соотношении мономер—катализатор: после расхода первой порции мономера вводят дополнительный мономер, и это вызывает дальнейшую полимеризацию с увеличением молекулярной массы получаемого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. а) *Wilke G.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **2**, 105 (1963); б) *Wilke G.* et al., Angew. Chem. Internat. Edit., **5**, 151 (1966).
2. *Smutny E. J.*, Paper Presented at the New York Academy of Science Meeting on «Catalytic Hydrogenation and Analogous Pressure Reactions», New York, Sept. 1972.
3. *Tolman C. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 6785 (1970).
4. *James B. R.*, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley & Sons, New York, 1973.
5. *Spencer M. S.*, *Dowden D. A.*, пат. США 30009; герм. пат. 1114183; Chem. Abstr., **56**, 8558 (1962).
6. *Kwiatek J.*, *Seyler J. K.*, J. Organometal. Chem., **3**, 421, 433 (1965).
7. *Burnett M. G.*, *Connolly P. J.*, *Kemball C.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 800; ibid., **1968**, 991.
8. *Baker R.*, Chemical Rev., **73**, 487 (1973).
9. а) *Natta G.*, *Giannini U.*, *Pino P.*, *Cassata A.*, Chem. Ind. (Milan), **47**, 524 (1965); б) *Allegra G.*, *Giudice F. L.*, *Natta G.*, *Giannini U.*, *Fagherazzi G.*, *Pino P.*, Chem. Commun., **1967**, 1263.
10. *Otsuka S.*, *Taketomi T.*, *Kikuchi T.*, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 3709 (1963); *Otsuka S.*, *Taketomi T.*, Eur. Polym., J., **2**, 289 (1966).
11. *Bönnemann H.*, *Grard Ch.*, *Kopp W.*, *Wilke G.*, XXIIIrd Internat. Congr. of Pure and Applied Chemistry, Boston, 1971, Vol. 6; *Bönnemann H.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 965 (1973).
12. *van Leeuwen P. W. N. M.*, private communication.
13. *Hughes R. P.*, *Powell J.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 7723 (1972).
14. а) *Smutny E. J.*, пат. США 3267169 (Aug. 16, 1966); б) Smutny E. J., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 6794 (1967).

15. а) *Takahashi S.*, *Shibano T.*, *Hagihara N.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 2451; б) *Takahashi S.*, *Yamazaki H.*, *Hagihara N.*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 254 (1968).
16. *Редькина Л. И.*, *Маковецкий К. Л.*, *Тинякова Е. И.*, *Долгоплоск Б. А.*, ДАН СССР, **186**, 397 (1969).
17. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, *Schmidt E.*, J. Organometal. Chem., **39**, 201 (1972)
18. *Cotton F. A.*, *LaPrade M. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 5418 (1968).
19. *Лефебр Ж.*, *Шовен И.*, в кн.: Аспекты гомогенного катализа. Пер. с англ./Под ред. Р. Уго./ — М.: Мир, 1973.
20. *Cramer R.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1633 (1967).
21. *Su A. C. L.*, *Collette J. W.*, J. Organometal. Chem., **46**, 369 (1972).
22. *Tolman C. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 6777 (1970).
23. а) *Miyake A.*, *Hata G.*, *Iwamoto M.*, *Yuguchi S.*, 7th World Petroleum Congr., P. D. No. 22 (3), Mexico 1967; б) *Iwamoto M.*, *Yuguchi S.*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 150 (1968).
24. *Henrici-Olivê G.*, *Olivé S.*, а) J. Organometal. Chem., **35**, 381 (1972); б) Chem. Commun., **1969**, 1482.
25. *Zingales F.*, *Canziani F.*, *Chiesa A.*, Inorg. Chem., **2**, 1303 (1963).
26. *Bogdanović B.*, *Henc B.*, *Meister B.*, *Pauling H.*, *Wilke G.*, Angew. Chem Internat. Edit., **11**, 1023 (1972).
27. *Wilke G.*, et al., Ann. Chem. а) **727**, 143 (1969); б) **727**, 161 (1969); в) **727**, 183 (1969).
28. а) *Heimbach P.*, in: R. Ugo., Edit., Aspects of HomogeneousCatalysis, Vol., 2, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 1974; б) *Heimbach P.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 975 (1973).
29. *Fischer K.*, *Jonas K.*, *Misbach P.*, *Stabba R.*, *Wilke G.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 943 (1973).
30. *Jolly P. W.*, *Tkatchenko I.*, *Wilke G.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **10**, 329 (1971).
31. *Lydon J. E.*, *Nicholson J. K.*, *Shaw B. L.*, *Truter M. R.*, Proc. Chem. Soc., (London) **1964**, 421.
32. *Horne S. E.*, *Kiehl J. P.*, *Shipman I. I.*, *Folt V. L.*, *Gibbs C. F.*, Ind. Eng. Chem. **48**, 784 (1956).
33. Chem. & Engng. News, Sept. **16**, 8 (1974); June **3**, 27 (1974).
34. *Marconi W.*, The Polymerization of Dienes by Ziegler-Natta Catalysts, in: A. D. Ketley, Edit., «The Stereochemistry of Macromolecules», Marcel Dekker Inc., New York, 1967, vol. 1.
35. Ger. Offenlegenschrift 2157004; May 31, 1972; Ger. (East) 89706; May 5, 1972.
36. *Natta G.*, *Porri L.*, *Zanini G.*, *Palvarini A.*, Chim. Ind. (Milan), **41**, 526 (1959).
37. *Porri L.*, *Natta G.*, *Gallazi M. C.*, Chim. Ind. (Milan), **46**, 428 (1964).
38. *Warin R.*, *Teyssié Ph.*, *Bourdaudurg P.*, *Dawans F.*, J. Polym. Sci., Polymer Lett. Edit., **11**, 177 (1973).
39. *Klepikova V. I.*, *Kondratenkov G. P.*, *Kormer V. A.*, *Lobach M. I.*, *Churlyaeva L. A.*, J. Polymer Sci., Polym. Lett. Edit., **11**, 193 (1973).
40. *Бабицкий Б. Д.*, *Долгоплоск Б. А.*, *Кормер В. А.*, *Лобач М. И.*, *Тинякова Е. И.*, *Яковлев В. А.*, Изв. АН СССР, **1965**, 1478.
41. *Harrod J. F.*, *Wallace L. R.*, Macromol., **2**, 449 (1969); **5**, 682 (1972).
42. *Arlman E. J.*, J. Catal. **5**, 178 (1966).
43. а) *Teyssié Ph.*, *Dawans F.*, *Durand J. P.*, J. Polym. Sci., **C 22**, 221 (1968); б) *Thomassin J. M.*, *Walckiers E.*, *Warin R.*, *Teyssié Ph.*, J. Polym. Sci., **13**, 1147 (1975).
44. *Furukawa J.*, Pure Appl. Chem., **42**, 495 (1975).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

45. *Андретта А., Конти Ф., Феррари Г. Ф.*, Селективное гомогенное гидрирование диенов и полиенов до моноенов, в кн.: Аспекты гомогенного катализа. Пер. с англ./Под ред. Р. Уго. — М.: Мир, 1973.
46. *Heimbach P., Jolly P. W., Wilke G.*, π-Allylnickel Intermediates in Organic Synthesis, Chapt. IV; Advan. Organometal. Chem., 8, 29 (1970).
47. *Teyssié Ph., Julémont M., Thomassin J. M., Walckiers E., Warin R.*, The Specific Polymerization of Diolefins by η^3-Allylic Coordination Complexes; in J. C. W. Chien, Edit., «Coordination Polymerization, A Memorial to K. Ziegler», Academic Press, New York 1975.

10. Реакции моноксида углерода

10.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Среди селективных методов каталитического введения кислорода в органические соединения наиболее важны методы с участием моноксида углерода. В большинстве случаев катализаторами являются карбонильные соединения переходных металлов, такие как $HCo(CO)_4$, $HRh(CO)(PR_3)_3$ и $Ni(CO)_4$ (идентифицированы или образование которых предполагается). Реакции этого типа проходят с внедрением моноксида углерода по связи металл—углерод [разд. 7.4.1; уравнение (7.2)] и с последующим разложением ацильного комплекса под действием нуклеофильного реагента HY, содержащего активный водород (реакции гидрогенолиза, гидролиза, алкоголиза). Различают реакции, в которых исходная связь металл—углерод образуется внедрением алкена (ацетилена) в гидрид металла, и реакции, в которых эта связь образуется в результате окислительного присоединения галоидалкила RX к координационно ненасыщенной частице металла; оба пути представлены на схемах I и II соответственно. Схема II включает такие субстраты, как спирты, простые и сложные эфиры и другие соединения. Галогенид-ионы обычно необходимы здесь как сокатализаторы; полагают, что RX образуется *in situ* из субстрата RZ и HX

$$\text{M—H} + \text{>C=C<} \rightleftarrows \text{M—R} \xrightarrow{+\text{CO}} \text{M—C(=O)—R} \xrightarrow{+\text{HY}} \text{M—H} + \text{R—C(=O)—Y}$$

Схема I

$$\text{RZ} + \text{HX} \rightarrow \text{RX} + \text{HZ}$$

$$\text{M} + \text{RX} \rightleftarrows \text{M(X)(R)} \xrightarrow{+\text{CO}} \text{M(X)(C(=O)—R)} \xrightarrow{+\text{HY}} \text{M} + \text{HX} + \text{R—C(=O)—Y}$$

Схема II

Продуктами реакции являются альдегиды, спирты, кислоты, сложные эфиры, а также ангидриды, хлорангидриды, амиды кислот и т. п. в зависимости от используемого субстрата и компоненты HY [56].

Честь открытия этой промышленно важной области гомогенного катализа принадлежит О. Рёлену [1] и В. Реппе [2] (1938 г.). Рёлен показал, что катализируемая кобальтом реакция алкенов с моноксидом углерода и водородом под давлением и при повышенной температуре ведет к образованию альдегидов

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ C{=}C \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + CO + H_2 \rightarrow HC{-}C{-}CHO \qquad (10.1)$$

Процесс назвали *гидроформилированием* [3]; это подчеркивает, что он заключается в формальном присоединении формальдегида H—CHO по двойной связи алкена. Используют также и более старое техническое название — *оксо-синтез* [1].

Альдегиды можно восстановить далее в спирты на тех же катализаторах, но при более высокой температуре; это один из наиболее важных промышленных способов получения спиртов, в частности C_3—C_{13}, столь необходимых для производства пластификаторов, моющих средств, синтетических смазок, а также и растворителей.

Детали механизма гидроформилирования не были исследованы вплоть до 1960 г., когда спустя двадцать два года после открытия самой реакции Хек и Бреслоу [4] предложили схему реакции, важнейшие стадии которой приведены на схеме I ($HY = H_2$).

Синтез Реппе включает большое число разнообразных реакций карбонилирования, открытых за период 1938—1945 гг.; из-за второй мировой войны множество работ, выполненных в этой области, не было опубликовано вплоть до 1953 г. [2]. В качестве субстратов были использованы алкены, ацетилены, спирты, простые и сложные эфиры и т. д., а в качестве нуклеофильной компоненты HY — вода, спирты, аммиак, амины, меркаптаны, карбоновые кислоты [56]. Реакцию алкенов (и ацетиленов) с CO и H_2O [уравнения (10.2) и (10.3)] иногда называют *гидрокарбоксилированием*. Вместо карбоновых кислот можно получать спирты [уравнение (10.4), *гидрооксиметилирование*, разд. 10.3.1] при подходящих условиях.

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH \qquad (10.2)$$

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \rightarrow H_2C{=}CHCOOH \qquad (10.3)$$

$$RCH{=}CH_2 + 3CO + 2H_2O \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH + 2CO_2 \qquad (10.4)$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'OH \rightarrow RCH_2CH_2COOR' \qquad (10.5)$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2NR' \rightarrow RCH_2CH_2CONHR' \qquad (10.6)$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'COOH \rightarrow RCH_2CH_2COOCOR' \qquad (10.7)$$

$$RCH_2OH + CO \xrightarrow{I^-} RCH_2COOH \qquad (10.8)$$

Как и для гидроформилирования, механизм реакций гомогенного карбонилирования был изучен только много лет спустя после

открытия и по сей день еще не понят во всех деталях. Все же в настоящее время известно, что в зависимости от субстрата, катализатора и условий реакции большинство реакций карбонилирования проходит по схемам I или II [5—7, 56].

В дальнейших разделах будет сначала обсуждена реакция гидроформилирования (разд. 10.2). Из всего сказанного выше понятно, что эта реакция формально близка к прочим реакциям карбонилирования; тем не менее она будет рассмотрена отдельно как по соображениям исторического плана, так и вследствие ее технической важности. В разд. 10.3 будет обсуждено образование спиртов из алкенов, моноксида углерода и воды как пример карбонилирования, протекающего по схеме I, а также синтез уксусной кислоты из метанола как процесс, идущий по схеме II.

10.2. ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ

10.2.1. Условия реакции и катализаторы

Большинство промышленных реакций гидроформилирования в настоящее время проводят при 100—180°C, под давлением порядка 100—300 атм и при соотношении $CO:H_2$ от 1,0 до 1,3 в присутствии кобальтовых катализаторов; в качестве растворителей пригодны алифатические, циклоалифатические и ароматические углеводороды. Часто субстраты и продукты реакций сами составляют реакционную среду [56]. Сначала было сделано предположение [1], и позже оно подтвердилось [8], что действительным катализатором является гидридокарбонилкобальт и что в условиях гидроформилирования почти все соединения кобальта (от кобальта Ренея до растворов кобальтовых солей) способны к образованию активных частиц. Ионы кобальта восстанавливаются водородом до Co^0, а реакция с моноксидом углерода приводит к образованию октакарбонилдикобальта $Co_2(CO)_8$, в котором кобальт формально находится в степени окисления, равной нулю

$$2Co + 8CO \rightarrow Co_2(CO)_8 \qquad (10.9)$$

Эта экзотермическая реакция (460 кДж·моль$^{-1}$ образовавшегося октакарбонилдикобальта) проходит успешно и с металлическим кобальтом при обычных условиях гидроформилирования. В присутствии водорода $Co_2(CO)_8$ превращается в собственно катализатор—гидридотетракарбонилкобальт

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftarrows 2HCo(CO)_4 \qquad (10.10)$$

Соединение $HCo(CO)_4$ газообразно при комнатной температуре, высокотоксично, а потому при работе с ним следует соблюдать большую осторожность. При медленном охлаждении оно застывает в твердое вещество светло-желтого цвета с температурой плав-

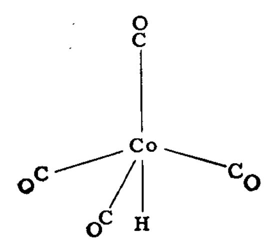


Рис. 10.1. Структура $HCo(CO)_4$ [58].

ления примерно —26°С. Этот гидрид довольно хорошо растворим в углеводородах, слабо растворим в воде и, как предполагают, имеет структуру, приведенную на рис. 10.1. Такое заключение сделано на основании инфракрасных и ЯМР-спектров и по аналогии с родственным стабильным комплексом $HCo(PF_3)_4$ [58].

Чтобы удержать комплекс $HCo(CO)_4$ стабильным в растворе, необходимо какое-то минимальное давление моноксида углерода; при 120°С это примерно 10 атм, а при 200°С примерно 100 атм [56]. Ниже указанного парциального давления СО из раствора выпадает металлический кобальт.

Весьма интересную модификацию катализатора можно получить замещением СО-лиганда на третичные фосфин, арсин или фосфит [9]. Если обработать $Co_2(CO)_8$ при повышенной температуре и давлении СО и H_2 при помощи PR_3($R = н$-C_4H_9), то можно выделить красного цвета димер $Co_2(CO)_6(PR_3)_2$ [9]. Его строение было определено рентгеноструктурным анализом [10]. В отличие от исходного комплекса $Co_2(CO)_8$, который в кристаллическом состоянии* имеет два карбонильных мостика [12], фосфиновый комплекс содержит связь металл—металл (рис. 10.2).

Тот же красный фосфинсодержащий комплекс является главным комплексом, изолируемым из продуктов реакции гидроформилирования на катализаторе $Co_2(CO)_8/PR_3$ (молярное соотношение 1 : 1). Тем не менее и в данном случае полагают, что активной частицей является гидридокарбонилкобальт, по аналогии с исходным комплексом [уравнения (10.9) и (10.10)].

$$Co_2(CO)_8 + 2PR_3 \rightleftarrows Co_2(CO)_6(PR_3)_2 + 2CO \qquad (10.11)$$

$$Co_2(CO)_6(PR_3)_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCo(CO)_3(PR_3) \qquad (10.12)$$

При низких концентрациях кобальта были установлены также равновесия и другого типа [22б]; предположили, что важным промежуточным продуктом может быть и $Co_2(CO)_7(PR_3)$, который взаимодействует с водородом с образованием $HCo(CO)_4$ и $HCo(CO)_3(PR_3)$.

* Методом ИК-спектроскопии [11] была определена температурная зависимость равновесия между мостиковой формой и формой со связью металл—металл в октакарбоиилдикобальте.

Рис. 10.2. Структуры $Co_2(CO)_8$ [12] и $Co_2(CO)_6[P(н\text{-}C_4H_9)_3]_2$ [10].

Замещение CO на фосфиновый лиганд существенно стабилизирует каталитический комплекс, прежде всего потому, что фосфин (или арсин или фосфит) имеет более низкую π-акцепторную способность, чем CO. Следовательно, на металлическом центре будет более высокая электронная плотность, за которую конкурируют оставшиеся CO-лиганды (рис. 7.16). И в результате обратное донорное взаимодействие Co $\rightarrow$ CO сильнее в $HCo(CO)_3(PR_3)$ по сравнению с $HCo(CO)_4$. Учитывая, что π-связь наиболее важна при связывании переходного металла и монооксида углерода (разд. 6.3.1), такое влияние лиганда должно укреплять связь металл—карбонил. Хотя этот эффект нельзя измерить непосредственно путем определения длины связи в активных частицах, все же данные рентгеноструктурного анализа для других комплексных соединений полностью подтверждают высказанные соображения; в табл. 10.1 приведен соответствующий пример. Чем ниже π-акцепторная способность лиганда $L = R_3P < (RO)_3P < CO$, тем прочнее связи между центральным атомом металла и CO. Как обычно, это влияние заметнее для *транс*-, чем для *цис*-положения.

Таблица 10.1

Длины связей в комплексах типа $L\text{-}Cr(CO)_5$

L	Длина связи, Å		Литература
	транс-Cr—CO	*цис*-Cr—CO	
CO	1,909	1,909	13
$P(OC_6H_4)_3$	1,861	1,896	14
$P(C_6H_5)_3$	1,845	1,880	14

Более высокая стабильность $HCo(CO)_3(PR_3)$ по сравнению с $HCo(CO)_4$ является результатом всего сказанного выше. На модифицированном катализаторе парциальное давление CO 10—20 атм достаточно для предохранения его от разложения (область температур 150—200°C). Однако вследствие более высокой термической стабильности модифицированные фосфинами катализаторы менее реакционноспособны, чем $HCo(CO)_4$. (CO-лиганд диссоциирует в процессе каталитического цикла, разд. 10.2.2.) Так, скорость реакции при 145°C на немодифицированном катализаторе примерно в пять раз выше (при равных концентрациях), чем скорость при 180°C на модифицированном катализаторе, а это означает необходимость увеличения объемов реактора при одинаковой загрузке. Однако более высокая стабильность модифицированного катализатора облегчает его отделение от продуктов реакции, которое можно достигнуть простой отгонкой полученных соединений и возвратом катализатора в реактор, в то время как немодифицированный кобальтовый катализатор приходится разлагать химическим путем [56].

Модифицированные фосфинами кобальтовые катализаторы более эффективны при гидрировании первичных продуктов гидроформилированчя, а именно альдегидов до спиртов. При 180°C, например, спирты образуются сразу, в одну стадию. К сожалению, высокая активность при гидрировании распространяется также и на исходные алкены. Для случая пропилена 10—15% алкена превращается в пропан и, естественно, теряется как сырье для процесса гидроформилирования (с немодифицированным кобальтовым катализатором теряется только 2—3% пропилена [15]). Далее, имеется разница в распределении продуктов реакции, в частности в соотношении линейных и разветвленных соединений. Модифицированные катализаторы обнаруживают более высокую селективность по отношению к линейным продуктам, которые, как правило, представляют бо́льшую ценность; по этому поводу приведены данные в разд. 10.2.4.

Наряду с карбонилами кобальта и другими карбонилами (железа, никеля) ряд комплексов благородных металлов, а также хрома, марганца, рения был использован с переменным успехом в качестве катализаторов гидроформилирования алкенов [56, 57, 59]. Родий оказался самым активным металлом, превосходящим в этом отношении даже кобальт; все прочие металлы ниже его по активности. Катализаторы на основе карбонила родия при сравнимых условиях на несколько порядков активнее, чем $Co_2(CO)_8$ [16]; то же наблюдали и для модифицированных фосфинами карбонилродиевых комплексов [57].

Карбонилродиевые катализаторы были запатентованы; их можно использовать как таковые, т. е. в виде $Rh_6(CO)_{16}$, или готовить *in situ* из разнообразных соединений [59]. Последние работы в этой

области, однако, концентрируют внимание на использовании модифицированных фосфинами родиевых катализаторах, которые обладают несколькими особыми свойствами. Модификацию такого типа можно проводить, либо используя родиевые комплексы, уже содержащие фосфиновые лиганды, например $RhH(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$ [17] и $Rh(CO)(Cl)[P(C_6H_5)_3]_2$ [18], либо добавляя фосфины (обычно в большом избытке) к карбонилродиевой системе. Значительное число таких вариантов приведено в работе [59]. Типичные условия для гидроформилирования алкенов модифицированными родиевыми катализаторами являются сравнительно мягкими: температура 80—150°С или даже комнатная, смесь в соотношении $CO:H_2 = 1:1$ при 5—50 атм. Модифицированные родиевые катализаторы характеризуются низкой способностью к гидрированию в условиях гидроформилирования (нет потерь исходного алкена и селективность по альдегиду выше 99% [57]); более того, сильно ингибируется миграция двойной связи. При гидроформилировании линейных алкенов с концевой двойной связью получаются очень хорошие соотношения линейных и разветвленных продуктов. Что касается алкенов с внутренней двойной связью, то для них карбонилирование проходит преимущественно по первоначальному месту положения двойной связи (разд. 10.2.4). Другой важной чертой является исключительная термическая стабильность родиевых комплексов, что сильно облегчает регенерацию катализатора [18]. Все эти очевидные преимущества приведут к увеличению спроса на модифицированные родиевые катализаторы в промышленности, несмотря на высокую стоимость этого благородного металла [19].

10.2.2. Механизм реакции

Принятая схема реакций для гидроформилирования алкенов приведена в уравнениях (10.13)—(10.18) на примере карбонильных комплексов кобальта, где L = CO или PR_3. Наиболее важные моменты данной схемы были отмечены уже Хеком и Бреслоу [4]. Все отдельные стадии будут рассмотрены последовательно, вместе с экспериментальными подтверждениями, опубликованными разными исследователями.

$$HCo(CO)_3L \rightleftarrows HCo(CO)_2L + CO \quad (10.13)$$

$$HCo(CO)_3L + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows RCH_2CH_2Co(CO)_3L \quad (10.14а)$$

$$HCo(CO)_2L + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows RCH_2CH_2Co(CO)_2L \quad (10.14б)$$

$$RCH_2CH_2Co(CO)_2L + CO \rightleftarrows RCH_2CH_2Co(CO)_3L \quad (10.14в)$$

$$RCH_2CH_2Co(CO)_3L + CO \rightleftarrows RCH_2CH_2COCo(CO)_3L \quad (10.15)$$

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_3L \rightleftarrows RCH_2CH_2COCo(CO)_2L + CO \quad (10.16)$$

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_2L + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO + HCo(CO)_2L \quad (10.17)$$

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_3L + HCo(CO)_3L \rightarrow RCH_2CH_2CHO + Co_2(CO)_6L_2 \quad (10.18)$$

Важная роль гидридокарбонила кобальта $HCo(CO)_3L$ в каталитическом цикле прекрасно подтверждается тем фактом, что это соединение ($L = CO$) реагирует с алкенами с образованием альдегидов даже в отсутствие водорода и моноксида углерода [58]; в такого типа реакции $HCo(CO)_4$ предоставляет как водород, так и CO [уравнение (10.19)]. Отметим, что в данном частном случае образуются преимущественно разветвленные альдегиды (разд. 10.2.3).

$$RCH{=}CH_2 + 2HCo(CO)_4 \rightarrow RCH(CHO)CH_3 + Co_2(CO)_7 \quad (10.19)$$

Методом инфракрасной спектроскопии в кюветах под давлением [20—22] были получены прямые доказательства наличия гидридокарбонильного комплекса (даже в условиях высоких температуры и давления, необходимых в промышленном производстве), а также подтверждены некоторые другие детали приведенного выше механизма. Для $Co(CO)_8$ и $Co(CO)_8$-PR_3 было также показано, что при обычных давлении и температуре и в отсутствие алкена равновесия (10.10) и (10.12) сильно сдвинуты вправо [21а, б]. Спектры, полученные в ходе реакции гидроформилирования (т. е. в присутствии алкена), обнаруживают разные количества $HCo(CO)_3L$ в зависимости от типа алкена и лиганда; этот вопрос еще будет затронут в дальнейшем.

Как предполагают, диссоциация одного CO-лиганда от сравнительно устойчивого 18-электронного соединения $HCo(CO)_3L$ [уравнение (10.13)] дает более реакционноспособное 16-электронное соединение $HCo(CO)_2L$. И хотя нет прямых ИК-спектроскопических доказательств образования тетракоординированного кобальта, все же кинетические данные подтверждают диссоциативный механизм термолиза $HCo(CO)_4$ в растворах; первая стадия проходит в соответствии с уравнением (10.13) [23]. Экспериментально пока невозможно доказать, является ли 18-электронный комплекс сам достаточно активным или координация алкена и последующее его внедрение обязательно требуют образования 16-электронного комплекса. Во всяком случае, полагают, что концентрация тетракоординированного кобальта очень низка.

В связи с уравнением (10.13) необходимо отметить, что общая скорость гидроформилирования на немодифицированном карбониле кобальта обратно пропорциональна парциальному давлению CO. Кинетические измерения Натта и сотр. [24] дают следующее уравнение скорости, пригодное даже для промышленных процессов [56]:

$$\frac{d\,[\text{альдегид}]}{dt} \sim k\ [\text{алкен}]\,[\text{Co}]\,p_{H_2} \cdot p_{CO}^{-1} \quad (10.20)$$

(Отметим, что в соответствии с данным выражением скорость реакции не зависит от общего давления в том случае, если соотноше-

ние H_2 : CO = 1.) Так, хотя определенное давление CO и необходимо для поддержания стабильности катализатора в растворе (см. предыдущий раздел), повышение давления CO вредно для скорости процесса. Сказанное находится в полном согласии с уравнением (10.13): чем выше давление моноксида углерода, тем ниже концентрация более активных тетракоординированных частиц. Другие стадии тоже зависят от давления CO и, следовательно, могут влиять на общую скорость процесса.

Уравнения (10.14а) и (10.14б) описывают внедрение алкена в связь Co—H для пента- и тетракоординированных частиц соответственно; эти уравнения, конечно, сильно упрощены, поскольку реакции внедрения обязательно должна предшествовать координация алкена с металлическим центром. Происходит ли действительно внедрение алкена в пентакоординированный 18-электронный комплекс, остается пока невыясненным (разд. 10.2.4). После внедрения по связи Co—H, согласно уравнению (10.14б), сразу же принимается более стабильная пентакоординационная структура [уравнение (10.14в)].

Методом ИК-спектроскопии не было найдено никаких доказательств образования алкилкобальтовых частиц, однако, согласно недавним публикациям [21в], при гидроформилировании в присутствии иридиевого комплекса такие алкилметаллические соединения были идентифицированы. Полагают, что эти алкилметаллические частицы в случае кобальт- (или родий)содержащих систем являются чрезвычайно короткоживущими.

Следующей стадией реакции будет внедрение одного из CO-лигандов по связи металл—алкил, приводящее к получению ацилкобальтового комплекса по уравнению (10.15). Аналогичный случай такого внедрения с участием марганцевого комплекса был уже описан в разд. 7.4.1. Марко и сотр. [25] показали, что бензилкобальтовый комплекс $C_6H_5CH_2Co(CO)_3[P(C_6H_5)_3]$ — сравнительно устойчивое кристаллическое соединение и может реагировать в растворе с ^{13}CO при 1 атм и 20° C по уравнению

$$C_6H_5CH_2Co(CO)_3L + {}^{13}CO \rightarrow C_6H_5CH_2COCo(CO)_2({}^{13}CO)L$$

По-видимому, участие CO-лиганда в формировании ацилметаллической группы не вызывает сомнений.

Ацилкобальтовые частицы наблюдали ИК-спектроскопически (в кюветах под давлением) в условиях реакции гидроформилирования [21а, б, 22]. При очень быстром гидроформилировании алкенов с концевой двойной связью при помощи $HCo(CO)_4$ они даже доминируют в реакционной смеси, и это свидетельствует о том, что внедрение CO сопровождается сравнительно медленной стадией. Если же гидроформилированию под действием $HCo(CO)_4$ подвергаются алкены с внутренней двойной связью или если используется модифицированный фосфином кобальтовый катализатор для алкенов

с концевой или внутренней двойной связью, то никаких ацильных комплексов не наблюдается и в реакционной смеси доминируют гидридокобальтовые частицы. В этих случаях скорость гидроформилирования сравнительно низка; данные ИК-спектроскопии указывают, что причиной этого является тот факт, что координация или внедрение алкена [уравнение (10.14а) или (10.14б)] является медленной, определяющей скорость процесса стадией. Очевидно, что с $HCo(CO)_4$ и для алкенов с концевой двойной связью эта стадия значительно быстрее.

Для того чтобы образовалась молекула альдегида, полученный ацилкобальтовый комплекс должен прореагировать с водородом; как полагают, эта стадия идет через окислительное присоединение водорода. По-видимому, пентакоординированный ацилкобальтовый комплекс не может вступать в окислительное присоединение, которое требует два свободных координационных места. Следовательно, реакция протекает в соответствии с уравнением (10.16); о вредном влиянии на скорость процесса выделяющегося при этом CO уже было сказано выше.

Уравнение (10.17) представляет (необратимый) гидрогенолиз ацилкобальтового комплекса; под ним понимают окислительное присоединение водорода и восстановительное элиминирование альдегида при одновременном образовании $HCo(CO)_2L$, который затем дает $HCo(CO)_3L$ по уравнению (10.13).

И наконец, при определенных условиях молекула альдегида может образоваться при реакции ацилкобальтового комплекса с гидридокобальтовой частицей [уравнение (10.18)]. Согласно стехиометрическому уравнению (10.19) — это единственный путь образования альдегида; высказано даже предположение, что эта реакция — главный путь получения альдегида в каталитическом процессе [22а]. По данным ИК-спектроскопии был сделан вывод, что установление равновесия [уравнение (10.10)] требует нескольких часов при 100° С, $p_{CO} = 11$ атм, $p_{H_2} = 49$ атм. Бо́льшая часть кобальта (84%) присутствует при этом в виде $HCo(CO)_4$. Добавление октена-1 сразу вызывает исчезновение пика, характерного для $HCo(CO)_4$, в то время как пик $Co_2(CO)_8$ увеличивается. Все эти наблюдения объясняют частичным (или даже исключительным) образованием альдегида по уравнению (10.18) наряду со сравнительно медленным образованием $HCo(CO)_4$ по равновесию (10.10), по крайней мере в данных условиях реакции.

Такие же реакционные схемы были предложены и для катализаторов на основе родия. Марко и сотр. [26] исследовали гидроформилирование алкенов с концевой двойной связью на $Rh_4(CO)_{12}$ и предложили следующее уравнение для скорости реакции:

$$\frac{d\,[\text{альдегид}]}{dt} = k\,[\text{алкен}]^0\,[\text{Rh}]\,p_{H_2} \cdot p_{CO}^{-1}\,.$$

Следовательно, общая (начальная) скорость реакции не зависит от концентрации алкена. Основываясь на схеме реакций, аналогичной представленной уравнениями (10.13) — (10.18), где L = CO, и полагая, что $RhH(CO)_3$ — катализатор, образующийся из $Rh_4(CO)_{12}$ в условиях процесса гидроформилирования, Марко предполагает, что бóльшая часть родия превращается после короткого индукционного периода в сравнительно стабильное ацильное производное $RCORh(CO)_4$ и что определяющей скорость реакции стадией является взаимодействие $RCORh(CO)_3$ с водородом [ср. уравнения (10.17) и (10.16)].

Гидроформилирование алкенов на хорошо известном комплексе $HRh(CO)L_3$, где $L = P(C_6H_5)_3$, было тщательно исследовано Уилкинсоном и сотр. [17]. (В отсутствие моноксида углерода этот комплекс известен как активный катализатор гидрирования; разд. 8.2.2.) Гидроформилирование проходит даже при комнатной температуре и общем давлении 1 атм ($CO : H_2 = 1$) с хорошей скоростью; почти все исследования проводили при данных условиях. Действие CO на раствор $HRh(CO)L_3$ вызывает быстрое превращение его в $HRh(CO)_2L_2$ (который и считают активным катализатором) и $[Rh(CO)_2L_2]_2$. В условиях гидроформилирования (в присутствии CO и H_2) равновесие (10.21) сдвинуто в сторону гидридокомплекса.

$$[Rh(CO)_2L_2]_2 + H_2 \rightleftarrows 2HRh(CO)_2L_2 \qquad (10.21)$$

Несмотря на то что возможны и многие другие равновесия [17, 59], главными Уилкинсон и сотр. считают следующие:

$$HRh(CO)_2L \underset{ж}{\overset{RCH{=}CH_2}{\rightleftarrows}} RCH_2CH_2Rh(CO)_2L$$

$$HRh(CO)_2L \underset{L}{\overset{е}{\rightleftarrows}} HRh(CO)_2L_2 \qquad RCH_2CH_2Rh(CO)_2L \underset{L}{\overset{и}{\rightleftarrows}} RCH_2CH_2Rh(CO)_2L_2$$

$$HRh(CO)_2L_2 \underset{а}{\overset{RCH{=}CH_2}{\rightleftarrows}} RCH_2CH_2Rh(CO)_2L_2$$

$$HRh(CO)_2L_2 \underset{CO}{\overset{д}{\rightleftarrows}} HRh(CO)L_2 + RCH_2CH_2CHO \qquad RCH_2CH_2Rh(CO)_2L_2 \underset{CO}{\overset{б}{\rightleftarrows}} RCH_2CH_2CORh(CO)_2L_2$$

$$RCH_2CH_2CORh(CO)_2L_2 \underset{в}{\overset{CO}{\rightleftarrows}} RCH_2CH_2CORh(CO)L_2 \xrightarrow[г]{H_2} HRh(CO)L_2 + RCH_2CH_2CHO$$

(10.22)

При концентрациях катализатора более чем $6 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, стадии *а — г* представляют главный путь реакции (называемый *ассоциативным*). Тетракоординированный ацилродиевый комплекс — важнейший для окислительного присоединения водорода (включая стадию *г*). Главная причина более высокой активности родиевых катализаторов по сравнению с кобальтовыми связана, возможно, с большей легкостью протекания именно окислительного присоединения [59]. Равновесие *в* ответственно за наблюдаемое ингибирование при увеличении парциального давления CO. При более низких концентрациях родия диссоциация второго фосфинового лиганда дает более активную частицу $HRh(CO)_2L$ [уравнение (8.36)]. Полагают, что в этих условиях превалирует более быстрый *диссоциативный* путь реакции *е—и*, *б—г*.

Такой вывод был сделан на основании кинетических измерений (и, в частности, из необычной зависимости скорости реакции от концентрации родия) и эффекта ингибирования избытком фосфина [17]. Легко заметить, что наиболее важные отдельные стадии этого цикла, равно как и их последовательность (координация, последующее внедрение алкена в *М*—Н-связь, преобразование алкила в ацил, окислительное присоединение водорода, восстановительное элиминирование альдегида), совпадают с приведенными в уравнениях (10.13)—(10.18).

Роль дикарбонильных комплексов как важнейших промежуточных соединений следует из наблюдения, что если обе частицы $HRh(CO)_2L_2$ и $HRh(CO)L_2$ находятся в растворе, то только первая реагирует с этиленом при 25°C; это было показано методом ЯМР-спектроскопии [27].

Ацилродиевые промежуточные комплексы обнаружены спектроскопически только в том случае, если реакцию $HRh(CO)L_3$ с CO и алкеном с концевой двойной связью проводили в отсутствие водорода. Так, с этиленом при давлении 1 атм (C_2H_4 : CO = 1) наблюдается полная конверсия в пропионилродиевый комплекс [28]. В условиях промышленного гидроформилирования (высокие давление и температура) ни один из предполагаемых промежуточных продуктов (ацил- или алкилродий) обнаружен не был (ИК-спектроскопией реакционного раствора с использованием специальных кювет для работы под давлением [20]). Вместо этого был получен спектр еще неидентифицированного карбонилродиевого соединения; было сделано предположение, что последнее находится в равновесии с одним из комплексов схемы Уилкинсона [уравнение (10.22)].

Рассмотрим другой, довольно часто используемый родиевый катализатор — $Rh(CO)(Cl)L_2[L = P(C_6H_5)_3]$ [18, 19, 25]. В этом случае при сравнимых условиях скорость гидроформилирования значительно ниже, чем с $HRh(CO)L_3$ [20]; наблюдается также индукционный период, что приписано образованию гидрида родия. Добавление органического основания, например триэтиламина,

устраняет индукционный период, возможно вследствие образования гидрида по уравнению (10.23) [29]:

$$Rh(CO)(Cl)L_2 + H_2 + CO + R_3N \rightarrow HRh(CO)_2L_2 + R_3NHCl \quad (10.23)$$

Моррис и Тинкер [20] показали, что при высоком давлении и в отсутствие амина единственным родиевым соединением, определяемым ИК-спектроскопически, является исходный $Rh(CO)(Cl)L_2$; при этих условиях и температуре 100°С скорость реакции в четыре раза ниже по сравнению со скоростью в присутствии $HRh(CO)L_3$ и при 80°С. Очевидно, концентрация активных частиц очень низка. После добавления триэтиламина скорость существенно возрастает и в ИК-спектрах появляется полоса неидентифицированного родиевого соединения, уже упомянутого в связи с $HRh(CO)L_3$-системой. Можно поэтому с уверенностью считать, что механизм гидроформилирования одинаков независимо от того, используют $HRh(CO)L_3$ или $Rh(CO)(Cl)L_2$. Кажется весьма правдоподобным, что многочисленные родиевые комплексы, более или менее активные в гидроформилировании [59], различаются только способом образования одинаковых активных частиц.

Значительных успехов в исследовании отдельных стадий процесса гидроформилирования, а также в ИК-спектроскопии всех важнейших промежуточных продуктов достиг недавно Вайман [21в], использовавший иридиевый катализатор. Если гептановый раствор $HIr(CO)_3L$ [$L = P($*изо*-$C_3H_7)_3$] обработать этиленом (~14 атм, 50°С), то через 30 мин можно наблюдать полное превращение в $C_2H_5Ir(CO)_3L$. После спуска избытка этилена и замены его на моноксид углерода (14 атм) за следующие 30 мин превращение в $C_2H_5COIr(CO)_3L$ проходит полностью. После замещения избытка моноксида углерода на водород восстанавливается исходный комплекс $HIr(CO)_3L$ и количественно образуется пропионовый альдегид. Такая последовательность операций может повторяться почти неограниченно; интенсивность полосы поглощения альдегида возрастает в конце каждого цикла.

В конце данного раздела необходимо также обсудить и некоторые консекутивные реакции образующихся альдегидов и, в частности, их превращение в спирты. Дальнейшее гидрирование протекает на том же катализаторе гидроформилирования, но только при повышенных температурах. В принципе можно получать спирты как главные продукты одноступенчатого процесса, если проводить гидроформилирование при 180—230°С в присутствии кобальтового или родиевого катализаторов, модифицированных фосфинами. Все же практичнее проводить реакцию в две стадии: сначала гидроформилирование при обычных условиях, а затем повысить температуру (но только после того, как весь алкен превратится в альдегид). Основным преимуществом проведения именно такой последовательности реакций будет минимальная потеря алкена

(за счет гидрирования); выход спирта может достигать 90% [59]. Полагают, что реакция идет через координацию альдегида к металлу М, внедрение по связи М—Н и затем гидрогенолиз [56, 59]

$$\text{R-CHO} + \text{HM(CO)}_n\text{L}_m \rightleftarrows \begin{matrix} \text{H} \\ \text{R-C=O} \\ \vdots \\ \text{HM(CO)}_n\text{L}_m \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{RCH}_2\text{OM(CO)}_n\text{L}_m \xrightarrow{H_2} \text{RCH}_2\text{OH} + \text{HM(CO)}_n\text{L}_m$$

Часто протекает, хотя и незначительно, другая (как правило, нежелательная) консекутивная реакция, а именно альдольная конденсация. В тех случаях, когда эта реакция нужна, ее можно промотировать добавлением соответствующего соединения, например $Mg(OCH_3)_2$. Так, 2-этилгексанол, важное промежуточное соединение при получении пластификаторов, образуется из пропилена путем гидроформилирования, альдольной конденсации и последующего гидрнрования. Реакция гидроформилирования, проводимая в растворах первичных или вторичных спиртов (при умеренных температурах), приводит к получению ацеталей. Этот процесс может быть весьма полезным в случае необходимости защитить нестойкие альдегиды путем превращения их в ацетали [56].

10.2.3. Распределение изомерных продуктов и его причины

До сих пор не был затронут вопрос региоспецифичности процесса гидроформилирования по отношению к двойной связи алкена и возможность образования изомеров, если гидроформилированию предшествует миграция двойной связи. Распределение получаемых продуктов зависит не только от алкенового субстрата и используемого катализатора, но еще и от условий реакции, особенно парциального давления CO и температурного режима. Хотя сам механизм контроля за образованием изомеров далеко еще не ясен, все же, по-видимому, стерические факторы имеют здесь более важное значение, чем электронные влияния.

Рассмотрим сначала гидроформилирование линейных алкенов с концевой двойной связью. За исключением некоторых экстремальных случаев (см. ниже), такие алкены дают в принципе больше линейных, чем разветвленных альдегидов [56—58]. На первый взгляд это можно отнести за счет такого внедрения алкена по связи М—Н гидрида* (с последующим внедрением CO):

---

* Отметим, что даже в $HCo(CO)_4$, являющемся сильной кислотой в водных растворах, водород имеет гидридный характер в неполярных растворителях и газовой фазе ([56], также [24] в гл. 7).

$$\begin{array}{c} {}^{\delta+}\mathrm{M}-\mathrm{H}^{\delta-} \\ + \\ \overset{\delta-}{\mathrm{H_2C}}=\overset{\delta+}{\mathrm{CHR}} \end{array} \longrightarrow \mathrm{MCH_2CH_2R}$$

В разд. 7.4.1 уже было дано определение такому внедрению, как внедрение по правилу Марковникова. Однако, полученные экспериментальные данные вносят некоторые сомнения по поводу такой простой картины. Так, в стехиометрической реакции пропилена с $HCo(CO)_4$ в атмосфере азота [уравнение 10.19] получается примерно 70% разветвленного альдегида, что указывает на преимущественное внедрение против правила Марковникова. Напомним, что переходные металлы VIII группы способствуют именно такому способу внедрения из-за того, что сильное обратное донорное взаимодействие обращает полярность двойной связи в координированной молекуле алкена (табл. 8.5). В условиях промышленного гидроформилирования (высокие давление и температура) тот же катализатор дает преимущественно линейный изомер, но количество линейного продукта сильно зависит от парциального давления CO, как это видно из данных табл. 10.2 [30а]. (Эти данные были получены в присутствии этилового эфира ортомуравьиной кислоты, блокирующего карбонильную группу по мере ее образования во избежание восстановления или конденсации первичного продукта реакции.)

Таблица 10.2

Гидроформилирование пропилена на $Co_2(CO)_8$ [30а]

$T=108°C$; $p_{H_2}=80$ атм

p_{CO}, атм	Линейный изомер, %	p_{CO}, атм	Линейный изомер, %
4	45,4	31	65,0
6,5	49,7	66	70,2
9	51,4	104	72,7
10	53,8	147	73,3
12,5	60,6	224	73,4
21	63,5	—	—

Увеличение фракции линейного продукта с повышением парциального давления CO легче всего понять как следствие стерических препятствий, возникающих при внедрении большего числа CO-лигандов в комплекс за одну (или более) стадию каталитического цикла (т. е. образование $RCo(CO)_4$ вместо $RCo(CO)_3$) [58]. Впрочем, и электронное влияние (ослабление обратного донорного

взаимодействия с координированным алкеном по причине появления дополнительного CO-лиганда) тоже не следует исключать полностью. Проблема стерических препятствий будет более детально обсуждена ниже.

Еще одно наблюдение, не подтверждающее превалирующее влияние электронных эффектов, заключается в том, что замещение CO-лиганда фосфином приводит к увеличению линейной фракции алкенов (как с кобальтовым, так и с родиевым карбонильными катализаторами) (табл. 10.3). Полагают, что электронная плот-

Таблица 10.3

Гидроформилироваиие октена-1; влияние $P(н\text{-}C_4H_9)_3$ [31]

$p=200$ атм, $H_2:CO=1$

Катализатор	Соотношение фосфин: металл	Температура, °C	Линейный изомер, %
$HCo(CO)_4$	0	190	65
$HCo(CO)_4$	2	190	83
$HRh(CO)_4$	0	100	52
$HRh(CO)_4$	60	140	65

ность на металлическом центре, а следовательно, и обратное донорное взаимодействие с координированным алкеном должны быть ярче выражены в комплексах с фосфиновым лигандом. Причиной того, что образуются не разветвленные, а линейные продукты, можно опять-таки считать стерические влияния, возникающие благодаря использованию объемных фосфиновых лигандов.

Теперь можно изучить вопрос, на какие именно отдельные стадии каталитических циклов [уравнения (10.13) — (10.18) и 10.22)] оказывают действие стерические влияния лигандов. Получение конечного продукта, очевидно, зависит от конфигурации ацилметаллических частиц; предполагают, что контроль осуществляется именно на стадии превращения алкильного производного в ацильное [58]. В присутствии CO это превращение идет через переходное состояние, координационное число которого выше, чем у алкилпроизводного комплекса (рис. 10.3).

Такое переходное состояние должно быть довольно чувствительным к стерическим влияниям; кроме того, оно значительно выгоднее для линейных, нежели разветвленных алкильных групп. В терминах реакционной кинетики это значит, что константа скорости реакции карбонилирования линейных металлалкильных производных выше, чем для соответствующих разветвленных производных. Учитывая региоспецифичность стехиометрической ре-

Рис. 10.3. Предполагаемое переходное состояние при превращении алкильного производного в ацильное [58].

Ср. уравнение (10.15) и стадию *б* в уравнении (10.22); M — металл; L — CO или фосфин.

акции, протекающей по уравнению (10.19), следует помнить и тот факт, что в атмосфере азота реакция карбонилирования проходит без внедрения дополнительного CO-лиганда в координационную сферу металла. Тогда стерические запреты снимаются, и реакция протекает в соответствии с электронными влияниями. Сказанное справедливо также и для карбонилкобальтовых катализаторов при очень низком парциальном давлении монооксида углерода (табл. 10.2). В соответствии с такой точкой зрения немодифицированный карбонилродиевый катализатор должен давать больше разветвленных альдегидов из линейных алкенов с концевой двойной связью, чем кобальтовый катализатор; предположительно, карбонильные комплексы родия легче теряют CO по сравнению с кобальтовыми комплексами. Такой вывод был сделан согласно кинетическим данным для равновесия

$$HRh(CO)_4 \rightleftarrows HRh(CO)_3 + CO,$$

практически не сдвигающегося ни в одну сторону в условиях гидроформилирования [59].

Поразительная способность кобальтовых катализаторов к образованию линейных производных становится видна при рассмотрении результатов гидроформилирования алкенов с внутренней двойной связью. Кобальтовые катализаторы обладают довольно выраженной способностью промотировать миграцию двойной связи в условиях гидроформилирования; и в результате этого алкены как с внутренней, так и с концевой двойной связью дают близкое распределение продуктов реакции (табл. 10.4). Здесь надо отметить, что общая скорость гидроформилирования, как правило, ниже для алкенов с внутренней двойной связью, что отражает их более низкую координирующую способность; разд. 7.2.1.

Миграция двойной связи проходит через стадии внедрения алкена и отрыв β-атома водорода, обсуждаемые подробно в разд. 8.1.1. Считают, что все стадии в процессе гидроформилирования, кроме конечной — образования альдегида, обратимы. Теперь вновь можно записать схему реакций, приведенных в разд. 10.2.2, но уже

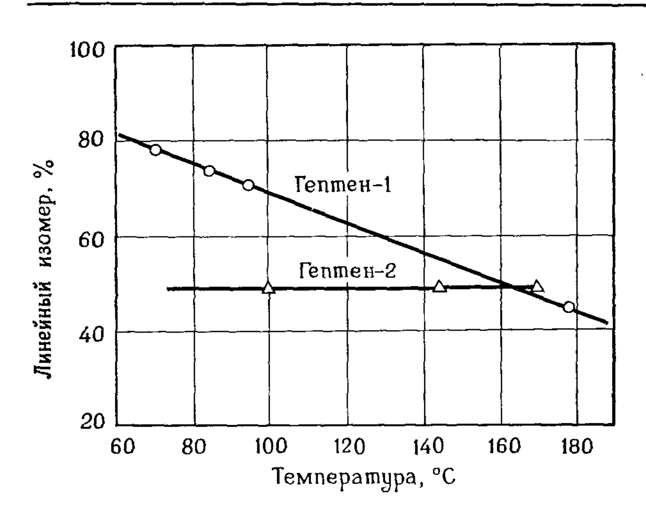


Рис. 10.4. Выход фракции линейных продуктов гидроформилирования алкенов с концевой и внутренней двойной связью как функция температуры [32].

H_2 : CO = 3; общее давление 246 атм; катализатор $Co_2(CO)_8$.

Таблица 10.4

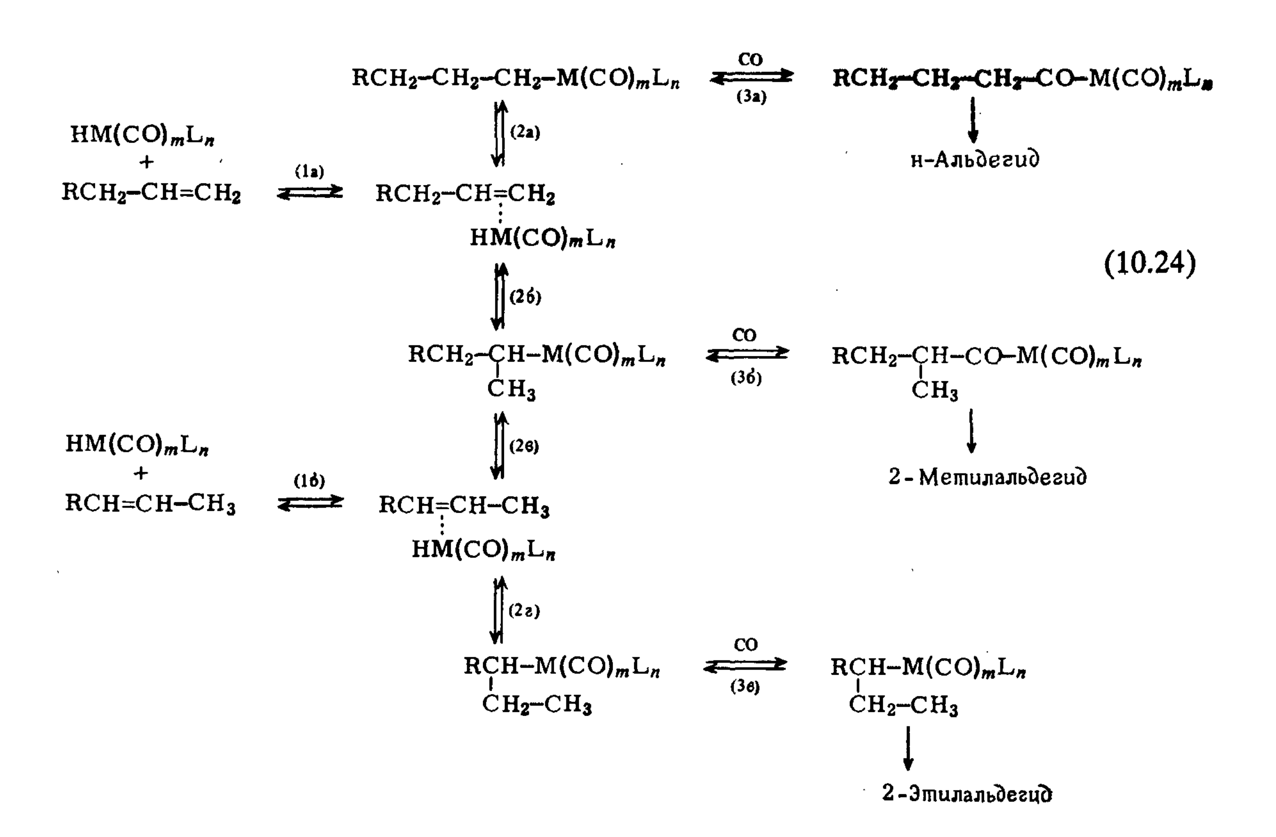
Гидроформилирование октенов на системе $HCo(CO)_4$—$P(н\text{-}C_4H_9)_3$ [31]

P:Co=2; T=190°С, p=200 атм, H_2:CO=1

н-Октен	Распределение продуктов			
	1-нонаналь	2-метил-1-октаналь	2-этил-1-гептаналь	2-пропил-1-гексаналь
Октен-1	83	11	4	2
Октен-2	76	10	6	7

с учетом миграции двойной связи: [см. уравнение (10.24)].

Из данных табл. 10.4 следует, что миграция двойной связи [равновесие 2 в уравнении (10.24)] проходит до внедрения моноксида углерода. Если гидроформилирование октена-1, например, прервать при 50%-ной конверсии, то наблюдается образование изомерного алкена, хотя сама смесь изомеров еще далека от равновесной [31]. В целом, распределение альдегидов, получаемых из алкенов с внутренней и с концевой двойной связью, довольно близко. Это позволяет заключить, что миграция двойной связи и последующее включение моноксида углерода происходит в координационной



RCH₂–CH₂–CH₂–M(CO)ₘLₙ
CO
(3а)
RCH₂–CH₂–CH₂–CO–M(CO)ₘLₙ
н-Альдегид
HM(CO)ₘLₙ
+
RCH₂–CH=CH₂
(1а)
(2а)
RCH₂–CH=CH₂
HM(CO)ₘLₙ
(2б)
(10.24)
RCH₂–CH–M(CO)ₘLₙ
CH₃
CO
(3б)
RCH₂–CH–CO–M(CO)ₘLₙ
CH₃
2-Метилальдегид
(2в)
HM(CO)ₘLₙ
+
RCH=CH–CH₃
(1б)
RCH=CH–CH₃
HM(CO)ₘLₙ
(2г)
RCH–M(CO)ₘLₙ
CH₂–CH₃
CO
(3в)
RCH–M(CO)ₘLₙ
CH₂–CH₃
2-Этилальдегид

сфере металла, и молекула субстрата при этом остается связанной с комплексом.

Все же продукты реакции, получаемые из алкенов с внутренней и с концевой двойной связью, не всегда имеют такое распределение, как это показано в табл. 10.4. На рис. 10.4 приведен процесс гидроформилирования гептена-1 и гептена-2 при различных температурах на немодифицированном карбонилкобальтовом катализаторе. Из рисунка видно, что миграция двойных связей идет медленнее по сравнению с процессом гидроформилирования (при более низких температурах).

Пино и сотр. [33] сообщили об очень важных опытах, касающихся миграции двойной связи и тенденции алкенов к карбонилированию концевого атома углерода. Используя 5,5,5-d_3-пентен-2 в качестве субстрата и $Co_2(CO)_8$ как катализатор реакции, они провели гидроформилирование при 100°C и 200 атм общего давления ($H_2 : CO = 1$). Продукты реакции исследовали на распределение изомеров:

$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[Co_2(CO)_8]{100^\circ C} \begin{cases} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO & 75\% \quad (I) \\ CH_3CH_2CH_2CH(CHO)CH_3 & 19\% \quad (II) \\ CH_3CH_2CH(CHO)CH_2CH_3 & 6\% \quad (III) \end{cases}$$

Кроме того, фракцию линейного изомера I анализировали методом ЯМР-спектроскопии для определения среднего содержания дейтерия при каждом атоме углерода, после того, как альдегидная концевая группа была превращена в карбоксиметильную группу. Было получено следующее распределение дейтерия в продукте:

$$CH_{1,04}D_{1,96}{-}CH_{1,91}D_{0,09}{-}CH_2{-}CH_{1,53}D_{0,47}{-}CH_{1,53}D_{0,47}{-}COOR$$

Отсюда был сделан убедительный вывод, что $^2/_3$ нормального гексаналя образуется за счет гидроформилирования концевого атома углерода, ближайшего к исходной двойной связи, а $^1/_3$ — за счет реакции другого концевого атома углерода (имеющего вначале три атома дейтерия). Тот факт, что (с учетом ошибки эксперимента) дейтерий не был обнаружен при четвертом атоме углерода эфира и что пятый атом углерода имел очень низкое содержание дейтерия, указывает на то, что двойная связь мигрирует вдоль молекулы субстрата в основном только один раз перед гидроформилированием (преимущественно) концевых атомов углерода. По-видимому, молекула субстрата не покидает координационную сферу комплекса. Если вести этот же опыт при низком парциальном давлении моноксида углерода (5,5 атм), то будет наблюдаться

случайное распределение дейтерия по всем атомам углерода; в этих условиях миграция двойной связи проходит значительно быстрее, чем гидроформилирование.

Дополнительную информацию дали аналогичные опыты Пиаценти и сотр. [30б], получивших линейный алкилкарбонилкобальт несколько иным путем, а именно из $NaCo(CO)_4$ и 1-иодопропана-3-d_3. При температуре 80°C, давлении 80 атм моноксида углерода и 80 атм водорода единственным продуктом реакции оказался *н*-бутаналь-4-d_3; результат не меняется, если опыт повторить в присутствии пентена-1. Отсюда можно сделать заключение, что при данной температуре внедрение CO в *н*-алкилкобальтовую связь [прямая реакция, равновесие 3*а* в схеме (10.24)] происходит значительно быстрее, чем удаление β-атома водорода из алкильной группы (равновесие 2*а* там же). Все сказанное согласуется с механизмом, предложенным Орчином (рис. 10.3 и текст к нему). Обратные внедрению моноксида углерода реакции [3*а*—3*в* в схеме (10.24)], хотя и хорошо доказанные в отсутствие CO [58], не имеют столь важного значения в условиях гидроформилирования. Миграция двойной связи в принципе менее характерна в присутствии родиевых карбонилов, чем кобальтовых. На родиевых катализаторах гидроформилирование идет преимущественно по исходной двойной связи, если только парциальное давление CO не слишком низкое. Небольшая тенденция к изомеризации заметна при реакциях на родиевых катализаторах, модифицированных фосфинами.

10.2.4. Об использовании модифицированных катализаторов

Не только фосфины, но и арсины, стибины, фосфиты и амины были использованы в качестве модификаторов кобальтовых, родиевых и других карбонильных катализаторов с самыми разнообразными лигандами. Оказалось, что именно фосфорные производные дают наилучшие результаты при промышленном применении.

Влияние фосфиновых добавок на кобальтовые и родиевые карбонильные катализаторы не идентично, хотя имеются и общие черты. Вначале будут детально рассмотрены модифицированные фосфином кобальтовые катализаторы, а затем уже влияние фосфор- и азотсодержащих лигандов на родиевые катализаторы. И наконец, будут коротко упомянуты катализаторы, на основе некоторых других карбонилов металлов, также модифицированные фосфинами.

Туци [34] исследовал влияние основности фосфина на активность и селективность модифицированного фосфором карбонила кобальта. Некоторые данные для гидроформилирования гексена-1 приведены в табл. 10.5. Из данных таблицы следует, что, за исключением последних двух примеров, линейность образующегося про-

дукта (при $p_{CO} = 1$) не столь уж сильно зависит от основности фосфина (выражена значениями pK_a).

Таблица 10.5

Гидроформилирование гексена-1 на $HCo(CO)_3L$(L=*трет*-фосфин). Влияние основности фосфина [34в, 57]

T=160°C, p~70 атм; H_2:CO=1, P:Co=1

Номер опыта	L	pK_a	Линейность продукта, %
1	P(изо-$C_3H_7)_3$	9,4	85,0
2	$P(C_2H_5)_3$	8,7	89,6
3	P(*н*-$C_3H_7)_3$	8,6	89,5
4	P(*н*-$C_4H_9)_3$	8,4	80,6
5	P(*н*-$C_8H_{17})_3$	8,4	90,2
6	$P(C_2H_5)_2(C_6H_5)$	6,3	84,6
7	$P(C_2H_5)(C_6H_5)_2$	4,9	71,7
8	$P(C_6H_5)_3$	2,7	62,4

Общая скорость реакции гидроформилирования значительно больше зависит от основности лиганда (рис. 10.5 и 10.6).

Все эти результаты хорошо согласуются, если предположить, что в присутствии фосфинового лиганда L имеет место следующее равновесие:

$$HCo(CO)_3L + CO \rightleftarrows HCo(CO)_4 + L \qquad (10.25)$$

В случае более осно́вных фосфинов равновесие сильно сдвинуто влево, даже при P : Co = 1, в то время как при менее осно́вных лигандах в реакции присутствует некоторое количество $HCo(CO)_4$. Поскольку сам этот комплекс — значительно более активный катализатор, то и рис. 10.5 и 10.6 легко можно объяснить. Другими словами, приведенные данные отражают скорее влияние основности лиганда на состояние равновесия в уравнении (10.25), чем на действительную активность каталитического комплекса $HCo(CO)_3L$. Ряд активности может даже обращаться, и фосфины с лучшими донорными свойствами могут давать более активные катализаторы (на это указывает пересечение прямых на рис. 10.6).

Оптимальная селективность в отношении образования линейных продуктов сохраняется до тех пор, пока основность фосфина (или его концентрация) достаточно велика, чтобы способствовать сдвигу равновесия (10.25) влево. Судя по данным, приведенным в табл. 10.5, объем заместителя R в PR_3 не оказывает какого-либо дополнительного влияния. И сравнительно низкая селективность в отно-

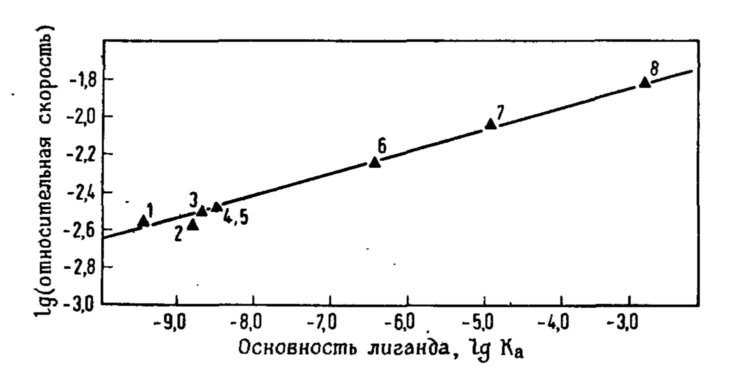


Рис. 10.5. Зависимость между относительной скоростью гидроформилирования гексена-1 и основностью фосфорорганического соединения [34в]. Нумерация точек на кривой по данным табл. 10.5; условия реакции те же.

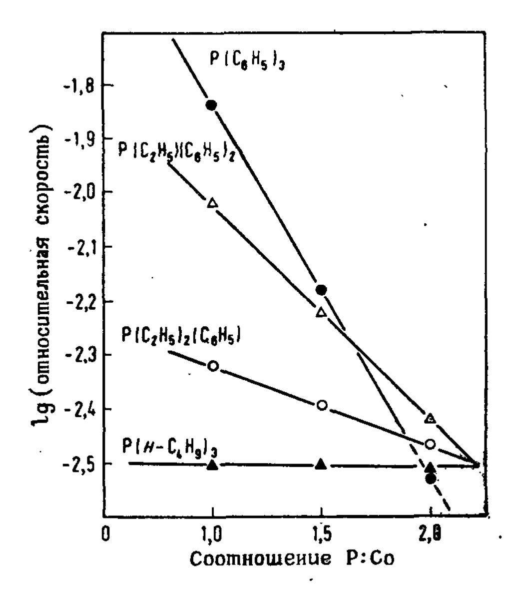


Рис. 10.6. Влияние концентрации различных фосфинов на скорость гидроформилирования гексена-1 [34в].

шении образования линейного продукта (№ 7 и 8 в табл. 10.5) — это просто результат присутствия менее селективного $HCo(CO)_4$ при соотношении L : Co = 1. Селективность, равная 62,4%, в присутствии трифенилфосфина приближается к селективности, наблюдаемой для немодифицированного катализатора при сравнимых условиях [56].

Рис. 10.7 свидетельствует о том, что соотношение $H_2 : CO$ (при постоянном общем давлении) не оказывает влияния на селективность и только незначительно (при $H_2 : CO \gg 1$) влияет на скорость

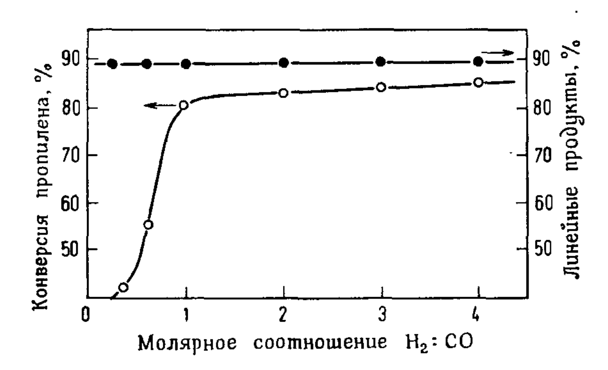


Рис. 10.7. Гидроформилирование пропилена на $Co_2(CO)_8$—$P(н\text{-}C_4H_9)_3$. $p_{CO} = 2$; $T = 160°C$; $p \sim 70$ атм. Влияние парциальных давлений CO и H_2 на скорость и селективность реакции [34a].

реакции. Это находится в противоречии с данными, полученными для немодифицированного катализатора [табл. 10.2 по селективности и уравнение (10.20) для скорости реакции]. Наблюдаемое несходство между модифицированными и немодифицированными каталитическими системами можно отнести за счет того факта, что CO-лиганды связаны прочнее в фосфинсодержащих комплексах, чем в $HCo(CO)_4$ (разд. 10.2.1). На основании данных ИК-спектроскопии в кюветах под высоким давлением в разд. 10.2.2 был сделан вывод, что именно гидрогенолиз ацилметаллического комплекса является самой медленной стадией для случая немодифицированного катализатора. В случае же использования системы кобальт—фосфин координация алкена или его внедрение замедляется в присутствии фосфинового лиганда, становясь, таким образом, определяющей скорость реакции стадией. Тот факт, что в последнем случае скорость реакции почти не зависит от p_{CO} (рис. 10.7), кажется несовместимым с необходимостью диссоциации CO по уравнению (10.13). Поэтому вероятнее всего, координация алкена и его внедрение протекают по уравнению (10.14а), по крайней мере для модифицированных каталитических систем. Ингибирующее влияние объемных фосфиновых лигандов на этой стадии реакции тоже совершенно очевидно. Независимость скорости реакции от p_{H_2} только подчеркивает то, что добавление водорода к ацилметаллическому комплексу вовсе не является определяющим скорость реакции. Поэтому низкую скорость реакции при $H_2 : CO \leqslant 1$ (низкое парциальное давление H_2 с одновременно высоким парциальным давлением CO; рис. 10.7) можно приписать уменьшению числа образующихся по уравнению (10.12) активных частиц.

С немодифицированным карбонилкобальтовым катализатором

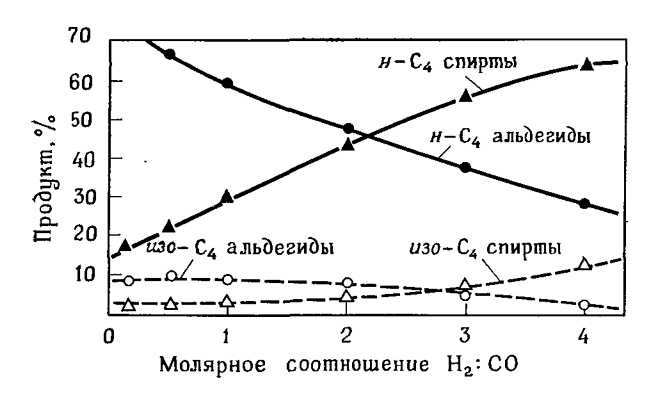


Рис. 10.8. Влияние парциальных давлений CO и H_2 на отношение альдегид: :спирт.

Условия те же, что и на рис. 10.7 [34б].

наблюдаемая пропорциональность между скоростью реакции и p_{H_2} [уравнение (10.20)] может объясняться либо определяющим скорость реакции присоединением H_2 к ацетилметаллическому комплексу, либо медленным образованием гидрида металла, если образование альдегида проходит согласно уравнению (10.18). Обратная пропорциональность между скоростью реакции и p_{CO} является следствием уравнения (10.16). Отрицательное влияние низкого парциального давления CO на селективность образования линейных продуктов (табл. 10.2) было приписано (разд. 10.2.3) ослаблению стерических препятствий благодаря диссоциации моноксида углерода при низких p_{CO}. В случае же модифицированных фосфином катализаторов высокую селективность, даже при низких парциальных давлениях CO, легко объяснить понижением диссоциации CO.

Рассмотрим теперь другое характерное свойство фосфинсодержащих кобальтовых катализаторов — их способность катализировать гидрирование альдегида в соответствующие спирты. Как и следовало ожидать, соотношение спирт : альдегид возрастает с увеличением соотношения H_2 : CO; это видно из рис. 10.8.

Наоборот, с модифицированными карбонилродиевыми катализаторами существенного превращения альдегида в спирт не происходит. Фосфиновые, равно как и фосфитовые лиганды, при гидроформилировании алкенов с концевой двойной связью способствуют образованию линейных альдегидов; можно достигнуть 80—90%-ной селективности, если добавить в избытке фосфорсодержащий лиганд [57, 59]. Гидроформилирование гексена-1 на $HRh(CO)L_3$ [$L = P(C_6H_5)_3$] дает даже 94% *н*-гептаналя, если проводить реакцию при 85°C и 27 атм в расплавленном трифенилфосфине [17]. Полагают, что большой избыток фосфина необходим,

чтобы подавить стерически менее напряженный путь *е—и* в схеме (10.22). Интересно, что гидрирующая способность комплекса $HRh(CO)L_3$ (табл. 8.2) совершенно подавляется в присутствии CO.

Замечательным свойством модифицированных фосфином родиевых катализаторов (с большим избытком фосфина) является их низкая активность по отношению к миграции двойной связи в противоположность кобальтовым катализаторам (табл. 10.4 и рис. 10.4). Так, Азингер и сотр. [31] получили с 99%-ным выходом 2-пропилгексаналь-1 при гидроформилировании *транс*-октена-4 на системе карбонил родия—трибутилфосфин [P : Rh = 60, температура 140°C; 200 атм, $H_2 : CO = 1$]

$$C_3H_7CH{=}CHC_3H_7 \xrightarrow{CO;\ H_2} C_3H_7CH_2CH(CHO)C_3H_7\ 99\% \qquad (10.26)$$

В тех случаях, когда необходимо получить особо разветвленный альдегид, отсутствие способности вызывать миграцию двойной связи становится очень ценным свойством катализатора.

Аминосодержащие комплексы родия $HRh(CO)L_3'$, где L' — трибензиламин, катализируют гидроформилирование линейных алкенов с концевой двойной связью при очень мягких условиях (20—30°C, 1 атм, $H_2 : CO = 1$) и с высокой селективностью в отношении образования линейных альдегидов (80—90%), хотя скорость образования продукта и невелика [35]. При более высоких температурах скорость возрастает, но зато становятся значительными и фракция разветвленных альдегидов, и степень изомеризации алкена, и его гидрирование до алкана. В противоположность системам, модифицированным фосфинами, при этом не требуется избытка лиганда. Добавление трибензиламина очень сильно понижает скорость реакции, и это указывает на то, что активные частицы образуются путем диссоциации по крайней мере одного аминового лиганда [уравнение (10.22)]. Тот факт, что два разных комплекса: $HRh(CO)L'_3$ с сильным σ-донорным лигандом (L' — трибензиламин) и $HRh(CO)L_3$ со слабым σ-донорным и сильным π-акцепторным лигандом (L — трифенилфосфин) — оба способствуют высокой селективности реакции в отношении образования линейных альдегидов, по-видимому, еще раз подтверждает важную роль стерических эффектов в вопросах селективности.

Карбонилы марганца $Mn_2(CO)_{10}$ и рения $Re_2(CO)_{10}$ с избытком трибутилфосфина (L) тоже были использованы в качестве катализаторов гидроформилирования [36]. Факт образования $HMn(CO)_4L$ и $HRe(CO)_4L$ (в условиях давления H_2 и CO) был подтвержден инфракрасной спектроскопией, по данным которой механизм гидроформилирования в этом случае такой же, как и для модифицированных карбонилов кобальта. Немодифицированные карбонильные комплексы в этом случае практически неактивны, а модифицированные системы умеренно активны при 200°C и $p > 180$ атм

($H_2 : CO = 1$). Только алкены с концевой двойной связью вступают в реакцию гидроформилирования, образуя смесь альдегидов и спиртов. Селективность в отношении линейных продуктов при этом порядка 80—90%, однако имеют важное значение и побочные процессы (гидрирование и изомеризация исходного алкена).

Хорошая селективность в отношении образования линейных альдегидов была достигнута также и на платиновом комплексе $HPt(SnCl_3)(CO)L_2$, где L — $P(C_6H_5)_3$. Этот катализатор работает при 100°С и 200 атм ($H_2 : CO = 1$) в ароматических растворителях, и его можно получить *in situ* из *транс*-$PtHClL_2$ и пятикратного избытка $SnCl_2 \cdot H_2O$ непосредственно в условиях гидроформилирования. Точная структура сравнительно нестойкого комплекса неизвестна; полагают [37] возможным образование тетракоординированного иона $[HPt(CO)L_2]^+[SnCl_3]^-$. Этот катализатор дает > 95% линейного гексаналя из пентена-1. Кристаллический комплекс можно выделить неизмененным из реакционной смеси и использовать повторно без потери активности. При равных условиях скорость реакции на этих катализаторах выше, чем на кобальтовых. Модифицированные фосфином родиевые катализаторы работают эффективно при этой же температуре, но уже с меньшей селективностью по линейным продуктам; можно ввести избыток фосфина, но это понижает скорость реакции.

10.2.5. Гидроформилирование диенов

Несопряженные диены могут гидроформилироваться, давая с различными выходами смеси моно- и диальдегидов на кобальтовых [56] и родиевых [59] карбонилсодержащих катализаторах. Чем больше расстояние между двумя двойными связями, тем выше выход диальдегида.

Гидроформилирование сопряженных диенов, в частности бутадиена, изучали очень широко ввиду технической важности 1,6-гександиаля и (или) 1,6-гександиола. Карбонилкобальтовый, карбонилродиевый и модифицированные фосфином карбонилкобальтовые катализаторы дают только насыщенные моноальдегиды и спирты. Было показано [38а], что начальная стадия заключается в гидрировании одной из двойных связей. Полагают, что образуется π-аллильный комплекс металла, который активен в реакции гидрирования, но не гидроформилирования

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \\ + \\ HM(CO)_m L_n \end{matrix} \longrightarrow HC\begin{smallmatrix} \diagup CHCH_3 \\ \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} \text{———} M(CO)_m L_n$$

$$\xrightarrow{H_2} CH_3CH{=}CHCH_3 + HM(CO)_m L_n$$

Образующийся моноалкен затем гидроформилируется нормальным образом. На модифицированном фосфином кобальтовом катализаторе образуется главным образом линейный спирт *н*-пентанол (200°С, 200 атм). Фосфинсодержащие родиевые катализаторы способны гидроформилировать бутадиен дважды. При большом избытке трифенилфосфина (P : Rh = 40) при 135°С и 200 атм получается смесь 1 : 1 диальдегидов и насыщенных моноальдегидов, причем реакция протекает довольно быстро [38]. Сравнительно высокая концентрация ненасыщенных моноальдегидов была отмечена в том случае, если реакционную смесь исследовали при неполной конверсии. Это указывает, что для модифицированного фосфином родиевого катализатора первичной стадией является гидроформилирование до β,γ- или γ,δ-ненасыщенного моноальдегида, который уже потом (из-за практического отсутствия миграции двойной связи) на этих же катализаторах [уравнение (10.26)] снова гидроформилируется с образованием сильно разветвленных диальдегидов (α,β-ненасыщенные альдегиды не реагируют вовсе [37]).

Сравнительно высокий выход линейного 1,6-гександиола из бутадиена недавно запатентован [39]. На первой ступени процесса бутадиен обрабатывают $Rh(Br)(CO)L_2$, где L — $P(C_6H_5)_3$ при 120°С, 280 атм и $H_2 : CO = 1$ в присутствии спирта; образующийся ненасыщенный моноальдегид тотчас же превращается в ацеталь. На следующей ступени процесса этот ацеталь гидроформилируется при 170°С, 80—110 атм на фосфинсодержащем карбонилкобальтовом катализаторе, способном сместить двойную связь в концевое положение и дать в основном альдегид с концевой функциональной группой (табл. 10.4). И наконец, на третьей ступени процесса в реакции гидрирования на никеле Ренея при повышенных температуре и давлении ацетали диальдегида превращаются в диолы. Фракция 1,6-гександиола составляет 89% от всех образующихся диолов (42% по отношению к исходному бутадиену).

10.2.6. Гидроформилирование замещенных алкенов

Ненасыщенные спирты, фенолы, простые эфиры, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, ангидриды, нитрилы и N-замещенные амиды и имиды — все были гидроформилированы в основном на родиевых катализаторах, хотя и с разным успехом [59].

Замещенные алкены, у которых имеется сопряжение между двойными связями алкена и заместителя (стирол, α,β-ненасыщенные альдегиды), скорее вступают в реакцию гидрирования, нежели гидроформилирования. На фосфинсодержащем родиевом катализаторе, однако, стирол можно превратить с высоким выходом в два изомерных фенилпропаналя

$$C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[Rh:P]{CO:H_2} C_6H_5{-}CH(CH_3)CHO + C_6H_5{-}CH_2CH_2CHO$$

Оба альдегида являются важными промежуточными соединениями в промышленном производстве духов, косметики и лекарственных препаратов [40].

В α,β-ненасыщенных сложных эфирах, таких, как акрилаты, метакрилаты и кротонаты, сопряжение двойных связей выражено уже слабее, чем у α,β-ненасыщенных альдегидов. И сложные эфиры можно гидроформилировать с хорошими выходами как на кобальтовых, так и на родиевых катализаторах; двойная связь в этих соединениях более поляризована, чем в незамещенных алкенах. Интересно отметить, что здесь именно электронные эффекты определяют распределение изомерных продуктов, по крайней мере при сравнительно низких температурах. α-Атом углерода имеет более высокий отрицательный заряд, следовательно, определяемое электронными влияниями внедрение CO приводит к образованию более пространственно затрудненных алкилпроизводных металла

$$\overset{\delta+}{C}H_2{=}\overset{\delta-}{C}HCOOR \xrightarrow[\text{Катализатор}]{CO:H_2} \begin{cases} \rightarrow ROOCCH(CH_3)M(CO)_mL_n & \text{(I)} \\ \rightarrow ROOCCH_2CH_2M(CO)_mL_n & \text{(II)} \end{cases}$$

Действительно, стехиометрическая реакция $HCo(CO)_4$ с акрилатами, проводимая в отсутствие CO и H_2 при 0°C, дает >80% α-формилэфира [4], а это указывает на преобладание промежуточного соединения I. В каталитических же реакциях соотношение α- и β-формилпроизводных сильно зависит от температуры, как это и следует из рис. 10.9 [41].

По-видимому, электронные влияния на внедрение алкена в M—H-связь проявляются при более низких температурах, а при более высоких — легче образуется пространственно менее напряженное β-производное. Это еще ярче выражено в случае гидроформилирования метилметакрилата на модифицированном фосфином родиевом катализаторе, когда при 110°C и 600 атм получается 94% стерически напряженного α-формилпроизводного [56]

$$H_2C{=}C(CH_3)COOR \xrightarrow[Rh:P]{CO:H_2} \begin{cases} \rightarrow ROOCC(CH_3)_2CHO & (94\%) \\ \rightarrow ROOCCH(CH_3)CH_2CHO & (6\%) \end{cases}$$

Вероятно, более высокое давление как моноксида углерода, так и водорода [42] вызывает дополнительное замедление изомеризации металлалкильных частиц посредством блокирования координационных мест.

Гидроформилирование α,β-ненасыщенных сложных эфиров ин-

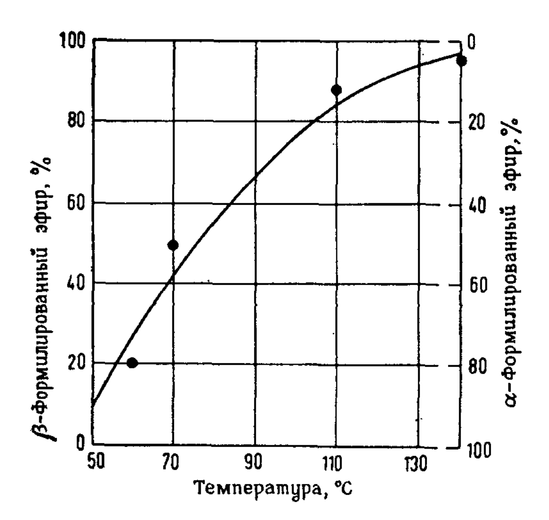


Рис. 10.9. Гидроформилирование акрилового эфира на $Co_2(CO)_8$ при 300 атм. $H_2 : CO = 1$ [56].

тересно для прямого синтеза лактонов. Условия реакции подбирают так, чтобы преобладали β-формилпроизводные эфиров; в процессе последующего гидрирования альдегидной группы до спиртовой самопроизвольно образуются лактоны [41]

$$R{-}CH{=}CHCO_2R' \xrightarrow[\text{Катализатор}]{CO/H_2} RCH(CHO)CH_2CO_2R'$$

$$\xrightarrow{H_2} RCH(CH_2OH)CH_2CO_2R' \xrightarrow{-R'OH}$$ (лактон: R-замещённый γ-бутиролактон, R, O, =O)

10.2.7. Асимметрическое гидроформилирование

Ряд прохиральных субстратов можно гидроформилировать на кобальтовых или родиевых каталитических системах, содержащих оптически активные фосфиновые лиганды; в некоторых случаях достигается 25%-ная оптическая чистота продуктов [43]. Интересные данные Пино и сотр., приведенные в табл. 10.6, были получены на системе из $HRh(CO)L_3$ (где L — $P(C_6H_5)_3$) и избытка оптически активного лиганда (—)-2,2′-диметил-4,5-бис(дифенилфосфинометил)-1,3-диоксалана [(—)-ДИОФ; разд. 8.2.4]. Гидроформилирование проводили при обычных температуре и давлении, поскольку низкие температура и давление благоприятствует асимметрической индукции. При таких условиях эксперимента, естественно, необходимо продолжительное время реакции — несколько суток.

Таблица 10.6

Гидроформилирование на каталитической системе $HRh(CO)L_3$—(—)-ДИОФ; молярное соотношение 1:4 [43]

Комнатная температура; 1 атм (H_2:CO=1); ароматические растворители

Субстрат	Выделенное оптически активное соединение	Оптическая чистота, %	Хиральность
Бутен-1	2-Метилбутаналь	18,8	R
Октен-1	2-Метилоктаналь	15,2	R
цис-Бутен-2	2-Метнлбутаналь	27,0	S
3-Метилпентен-1	4-Метилгексаналь	4,6	R
Стирол	α-Феннлпропаналь	22,7	R

Остается невыясненным вопрос, ограничивается ли асимметрическая индукция в данной системе 25% оптической чистоты продукта, или часть каталитически активных частиц просто не участвует в асимметрическом синтезе, например, потому что замещение L на ДИОФ проходит не полностью.

Наблюдали также и стереоэлективное гидроформилирование в реакции с 3-метилпентеном-1, который сам имеет асимметрический центр. Если исходят из рацемического алкена, то (R)-антипод реагирует с большей скоростью, давая (R)-4-метилгексаналь; в возвратном алкене содержится некоторое количество (S)-антипода (оптическая чистота 3,3%).

Для понимания, на какой стадии каталитического цикла действительно осуществляется асимметрическая индукция, важно знать, что 2-метилбутаналь, получаемый из бутена-1 (примерно 7% альдегидной фракции, остальное пентаналь), и получаемый из *цис*-бутена-2 (выход 98%) 2-метилбутаналь имеют разную хиральность (табл. 10.6). Согласно принятому механизму [уравнение (10.22)], оба бутена образуют одинаковое промежуточное соединение — *втор*-бутилродиевый комплекс, который при наличии лиганда L* с асимметрическим центром может существовать в двух диастереомерных формах:

C_2H_5, CH_3, (S) C, H, Rh–L*(R)   H, CH_3, (R) C, C_2H_5, Rh–L*(R)

Рис. 10.10. Предполагаемый путь асимметрической индукции при образовании алкилродиевого комплекса из *цис*-бутена-2 [43].
P⌒P = (—)-ДИОФ.

Если асимметрическая индукция осуществляется не на стадии образования металлалкильных диастереомеров, а на более поздних стадиях, то в таком случае получаемые из обоих бутенов альдегиды должны быть одинаковой хиральности и одинаковой степени оптической чистоты. Поскольку R- и S-хиральность отвечает альдегидам, получаемым из бутена-1 и *цис*-бутена-2 соответственно, то это свидетельствует о том, что состав смеси промежуточных металлалкильных диастереомеров зависит от исходного C_4-алкена и что по крайней мере для одного из них асимметрическая индукция осуществляется через образование алкилродиевого комплекса. Рис. 10.10 как раз иллюстрирует то, как асимметрическая индукция может осуществляться даже с участием симметричной *цис*-бутеновой молекулы.

Остается неясным только вопрос, какой именно фактор контролирует диастереомерный состав. Разница в величинах энергии Гиббса между двумя конформерами в комплексах металл—алкен приводила бы к более высокой коцентрации одного относительно другого (термодинамический контроль). С другой стороны, внедрение алкена в связь металл—водород происходило бы с разными скоростями, если один (или другой) конформер был бы исходным благодаря стерическим влияниям (кинетический контроль). Подобное явление известно в образовании хиральных продуктов из *цис*-бутена в химии бора [44]. Некаталитическое взаимодействие оптически активного диизопинокамфеилборана с *цис*-бу-

теном дает диизопинокамфеил-2-бутилборан, а при окислении последнего получается изопинокамфеол и оптически активный бутанол-2 (с оптической чистотой 87%); полагают, что очень высокая асимметрическая индукция в данном случае обязана кинетическому контролю. Сложность многоступенчатого цикла при гидроформилировании затрудняет понимание механизма асимметрической индукции; не ясно, действительно ли индукция при образовании металлалкильного комплекса ответственна за конечную конфигурацию альдегида, поскольку при внедрении CO и (или) выделении альдегида конфигурация хирального центра может обращаться [45].

10.2.8. Гетерогенизация гомогенных катализаторов гидроформилирования

Известны многочисленные попытки фиксировать растворимые катализаторы гидроформилирования, такие, как $HRh(CO)L_3$ или $Rh(Cl)(CO)L_2$, где $L - P(C_6H_5)_3$, на нерастворимых подложках, чтобы совместить преимущества гомогенного катализа (высокая каталитическая эффективность и селективность) с преимуществами гетерогенного катализа (легкость отделения продуктов реакции, возможность восстановления дорогостоящих катализаторов, содержащих благородные металлы). Физическая сорбция катализаторов—комплексов переходных металлов на носителях типа угля или оксида алюминия [46] и химическое связывание этих комплексов с нерастворимым полимерным носителем типа сшитого полистирола с фосфорсодержащими группами [47] оказались весьма эффективными способами гетерогенизации. Так, сорбированный $Rh(Cl)(CO)L_2$ можно использовать для гидроформилирования пропилена в газовой фазе при сравнительно мягких условиях. Несмотря на то что каталитическая активность не столь высока, как при гомогенном катализе, такая система высокостабильна, имеет продолжительное время жизни и, что самое главное, приводит к получению того же соотношения линейных и разветвленных альдегидов, что и при реакции, проводимой при той же температуре в жидкой фазе [19]. Нерастворимые катализаторы, получаемые при нанесении родиевых комплексов на полимерные матрицы, использовали для непрерывного жидкофазного гидроформилирования в течение длительного времени [47]. Оказалось, что в процессе катализа незначительное количество родия теряется, но создается высокая эффективная концентрация каталитических центров по сравнению с растворимым катализатором, для которого эта концентрация лимитируется растворимостью самого комплекса. Следует ожидать, что в данной области катализа еще будут достигнуты большие успехи*.

* Обзор успехов в данной области дан Ю. И. Ермаковым в журнале ВХО им. Менделеева, **22**, № 5, 532, 1977. — *Прим. перев.*

10.3. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

10.3.1. Катализаторы и механизм

Реакции карбонилирования, описываемые уравнениями (10.2) — (10.7), катализируются карбонильными комплексами металлов VIII группы. В зависимости от субстрата и конкретного катализатора давление моноксида углерода варьируется в пределах 10—400 атм при температуре от 100 до 300°C [56]. Самым эффективным катализатором для реакций с ацетиленом, которые играли столь важную роль в начале исследования процесса карбонилирования (тогда алкены еще были дорогими), является $Ni(CO)_4$. Для карбонилирования алкенов чаще всего используют Fe-, Co-, Rh-, Pd- и Ru-катализаторы. Карбонилы металлов являются также катализаторами карбонилирования аминов, при котором получаются N-формилпроизводные; в основном используют катализаторы на основе кобальта [48] и рутения [49].

Хотя известно, что карбонилы металлов активны сами по себе, добавка кислот (HCl, HI) или галогенов (особенно иода) значительно повышает скорость реакции. Можно считать, что катализаторами реакции являются гидриды карбонилов металлов, которые образуются *in situ* в условиях реакции с донором водорода HY (H_2O, ROH, RNH_2 и др. [уравнения (10.2) — (10.7) и схема I в разд. 10.1]). Гидриды металлов, очевидно, легче образуются путем окислительного присоединения кислоты; например, в системе $Pd—P(C_6H_5)_3$ — HCl добавляемый иод реагирует с HY, давая HI, который затем способен вступать в окислительное присоединение с металлом.

Если принять гидриды карбонилов металлов за активные катализаторы, то легко можно представить механизм реакций карбонилирования (подобно механизму гидроформилирования). Разница заключается, собственно, в последней стадии, когда ацилметаллическая частица взаимодействует с донором водорода $HY(H_2O)$ с образованием продукта и регенерацией катализатора

$$RCH{=}CH_2 + HM(CO)_m \rightarrow RCH_2CH_2M(CO)_m \qquad (10.27)$$

$$RCH_2CH_2M(CO)_m + CO \rightarrow RCH_2CH_2COM(CO)_m \qquad (10.28)$$

$$RCH_2CH_2COM(CO)_m + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH + HM(CO)_m \qquad (10.29)$$

Реакция алкенов с CO и H_2O может привести к различным продуктам, в зависимости от применяемого катализатора и (или) условий реакции. Так, из этилена с хорошим выходом получают пропионовую кислоту, используя карбонил никеля при температуре 300°C. Если значительно повысить концентрацию кислоты в реакционной смеси и понизить температуру до 240°C, то будет

преобладать ангидрид этой кислоты. На железном катализаторе в присутствии основания главным продуктом реакции будет пропанол (разд. 10.3.2), в то время как на октакарбонилдикобальте и при малых добавках воды получается этиловый эфир пропионовой кислоты [56].

Как и при гидроформилировании, часто получаются смеси изомерных продуктов. Низкая температура и высокое давление CO благоприятствуют образованию линейных продуктов из алкенов с концевой двойной связью, хотя и понижают скорость реакции. Используют и модифицированные фосфином катализаторы, и в зависимости от природы фосфинового лиганда могут получаться совершенно разные продукты. Так, реакция α-метилстирола с CO и спиртом при 100°C и 390 атм на модифицированном фосфином палладиевом катализаторе дает следующие продукты [50а] (по поводу ДИОФ см. разд. 10.2.7):

$$C_6H_5C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow[CO/C_2H_5OH]{PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2} C_6H_5C(CH_3)_2CO_2R \quad >95\%$$

$$C_6H_5C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow[CO/C_2H_5OH]{PdCl_2(ДИОФ)} C_6H_5CH(CH_3)CH_2CO_2R \quad >95\%$$

Сложный эфир, получаемый на системе $PdCl_2$—ДИОФ, имеет асимметрический атом углерода. Используя оптически активную форму дифосфина [(—)-ДИОФ], проводили асимметрический синтез этого эфира (примерно 50%-ная оптическая чистота); вместо этилового спирта используют *трет*-бутиловый $(CH_3)_3COH$, а также разбавляют реакционную смесь большим количеством бензола (бензол : спирт : алкен = 400 : 1,5 : 1) [50б].

10.3.2. Гидрооксиметилирование алкенов

Рассмотрим теперь более детально получение спиртов по уравнению (10.4). Реакция проходит при сравнительно мягких условиях (100°C и 10—15 атм CO). В качестве катализатора используют пентакарбонилжелезо в присутствии амина, предпочтительно N-алкилпирролидина, в качестве растворителя применяют этанол. Если опустить образование CO_2, то получение спирта можно записать следующим образом:

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[Fe(CO)_5:NR_3]{CO:H_2O} RCH_2CH_2CH_2OH \qquad (10.30)$$

т. е. в данной реакции получается спирт, имеющий на один атом углерода больше, чем исходный алкен. Чисто формально можно

считать, что один атом водорода и оксиметильная группа присоединяются по двойной связи в алкене. Поэтому и появился термин *гидрооксиметилирование* по аналогии с гидроформилированием. Исходя из пропилена, легко получить смесь *н*- и *изо*-бутанола (выход 90%) даже при непрерывном процессе [51].

Комплекс железа темно-красного цвета $[R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^-$ можно выделить из реакционной смеси при синтезе спирта на системе $Fe(CO)_5—R_3N$. Совершенно независимо было показано, что пентакарбонилжелезо взаимодействует с амином и водой следующим образом [51]:

$$3Fe(CO)_5 + R_3N + 2H_2O \rightarrow [R_3NH]^+ [HFe_3(CO)_{11}]^- + 2CO_2 + 2CO + H_2 \quad (10.31)$$

Из этого уравнения следует, что под действием металла часть CO-лиганда и вода превращаются в CO_2 и H_2 при сравнительно мягких условиях [2]

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (10.32)$$

Рентгеноструктурный анализ ионного комплекса, приведенного выше (где $R = C_2H_5$), описан в [52], а структура аниона комплекса приведена на рис. 10.11. Хотя положение атома водорода не удалось определить непосредственно этим методом, авторы все же делают это, исходя из стереохимических соображений.

Ионный кластер железа при температуре 100°С и в отсутствие CO взаимодействует с алкеном и водой по стехиометрической реакции, давая соответствующий спирт, имеющий на один атом углерода больше, чем исходный алкен. Сам комплекс разлагается в данной реакции, давая неидентифицированное Fe(II)-соединение, некоторое количество $Fe(CO)_5$ и CO_2 [51]. Именно по этим данным и пришли к выводу, что трехъядерный гидридокарбонил железа (в виде аниона) и есть активная каталитическая частица при синтезе спиртов. В дальнейшем будем записывать ее как $HFe(CO)L_n$, где L_n включает и прочие CO-лиганды, и два других атома железа [уравнение (10.33)]. Первые стадии синтеза спиртов, вплоть до образования ацилметаллических частиц, идут слева направо [уравнения (10.27) и (10.28)]. Но почему все же образуется спирт вместо, например, кислоты, как в уравнении (10.29)? Ведь пентакарбонилжелезный комплекс один, без добавления амина, действительно катализирует образование карбоновых кислот [51].

Напрашивается вывод, что водород, освобождающийся при образовании трехъядерного комплекса железа [уравнение (10.31)], идет на гидрирование ацилметаллических частиц, образуя, как и при гидроформилировании, промежуточную молекулу альдегида;

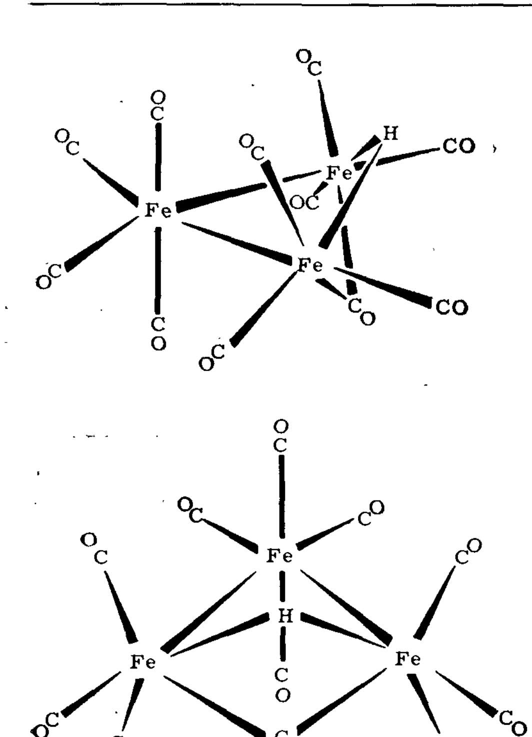


Рис. 10.11. Молекулярная структура аниона комплекса $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ [52].

на этой стадии [уравнение (10.34)] регенерируется молекула катализатора. Конечная стадия образования спирта [уравнение (10.35)] имеет экспериментальное подтверждение: $[R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^-$ гидрирует альдегиды с образованием спиртов при повышенных температурах и в отсутствие водорода [51]. Полагают, что комплекс разлагается, выделяя вновь $Fe(CO)_5$ и R_3N. Весь этот каталитический цикл можно представить следующим образом:

$$3Fe(CO)_5 + R_3N + 2H_2O \rightarrow [R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^- + 2CO_2 + 2CO + H_2 \quad (10.31)$$

$$[R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^- \equiv HFe(CO)L_n \quad (10.33)$$

$$HFe(CO)L_n + RCH{=}CH_2 + CO \rightarrow RCH_2CH_2COFe(CO)L_n \quad (10.27)+(10.28)$$

$$RCH_2CH_2COFe(CO)L_n + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO + HFe(CO)L_n \quad (10.34)$$

$$RCH_2CH_2CHO + [R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^- + 4CO \rightarrow \quad (10.35)$$

$$\rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH + 3Fe(CO)_5 + R_3N$$

$$RCH{=}CH_2 + 2H_2O + 3CO \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH + 2CO_2$$

Последнее уравнение представляет собой результат всего каталитического цикла. Конечно, приведенный механизм имеет несколько спекулятивный характер, и можно представить себе и другие стадии процесса. Так, образование промежуточного альдегида может идти скорее при участии частиц гидрида металла $HFe(CO)L_n$, чем водорода; такое же предположение было сделано и для процесса гидроформилирования [22]. Возможно, что железный кластер просто катализирует превращение CO и воды в CO_2 и H_2, способствуя образованию необходимой молекулы водорода:

$$3Fe(CO)_5 + R_3N + 2H_2O \rightarrow [R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^- + 2CO_2 + 2CO + H_2$$

$$[R_3NH]^+[HFe_3(CO)_{11}]^- + 4CO \rightarrow 3Fe(CO)_5 + R_3N + H_2$$

$$\overline{2CO + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2}$$

Скорее всего, не сам трехъядерный кластер железа, а моноядерные частицы, находящиеся в равновесии с кластером, могут быть действительными катализаторами процесса гидрооксиметилирования. Только кинетические исследования помогут решить этот вопрос.

Гидрооксиметилирование высших алкенов идет с неудовлетворительными скоростями и выходами на системе пентакарбонилжелезо—амин. Гораздо лучше реакция проходит на пентакарбонилжелезе, модифицированном родием, опять же в присутствии амина [53 а]. Родий добавляют в виде Rh_2O_3, но в условиях реакции (давление CO, присутствие воды и амина), он, по-видимому, превращается в $HRh(CO)_m(R_3N)_n$. Очень небольшие количества родия (Rh : : Fe = 1 : 200) оказывают сильнейшее влияние не только на скорость реакции, но также и на распределение образующихся продуктов (табл. 10.7). На модифицированной родием системе при температуре менее 175°C образуется также и значительное количество альдегида. И во всех случаях продукты реакции представляют собой изомерные смеси линейных и разветвленных спиртов или альдегидов, хотя бóльшая степень изомеризации наблюдается на модифицированных родием системах. Было сделано предположение, что частицы родия катализируют образование альдегида, который затем восстанавливается комплексами железа в соответствующий спирт.

Биметаллическая система железо—родий—N-метилпирролидин оказалась эффективной также и в новой области карбонилирования, а именно при аминометилировании алкенов [53б]. Эта реакция получения третичных аминов из вторичных аминов, алкена, CO и воды приведена ниже:

$$>C=C< + 3CO + H_2O + NHR_2 \rightarrow HC{-}CCH_2NR_2 + 2CO_2$$

Полагают, что реакция проходит через взаимодействие вторичного амина с ацилметаллическими частицами, образующимися обычным путем; механизм реакции еще не изучен.

Таблица 10.7

Карбонилирование октена-1 на модифицированной родием системе $Fe(CO)_5$—N-метилпирролидин [53а].
Октен:вода ~2; p_{CO} = 200 атм; избыток амина; Fe:Rh = 200

Температура, °С	Выход, %[а]	Нонаналь, %	Нонанол, %
100[б]	2	0	100
150[б]	16	0	100
100	15	91	9
125	36	58	42
150	65	40	60
175	94	0	100
200	97	0	100

[а] (Нонаналь + нонанол) на октен, после 3 ч.
[б] Для сравнения проведено в отсутствие родия.

10.3.3. Карбонилирование метанола

Важным промышленным процессом, как известно, является синтез уксусной кислоты из метанола, протекающий по уравнению (10.8). Как и при гидроформилировании, для получения каталитических систем используют карбонильные комплексы кобальта и родия, но в этом случае обязательна добавка галогенового промотора (в виде галогена или соли галогеноводородных кислот, преимущественно иодида). В более старых работах [54] процесс вели в присутствии кобальтовых катализаторов при температуре 210°С и давлении СО 500 атм; в этих условиях около 90% метанола превращалось в уксусную кислоту. Сравнительно недавно предложенный родиевый катализатор [7] позволил существенно понизить давление; оказалось, что скорость реакции не зависит от давления окиси углерода в области давлений 13—120 атм, и наиболее подходящая температура 175°С. Образование уксусной кислоты проходит с высокой степенью селективности (порядка 99%); такая селективность высока даже для гомогенных каталитических процессов.

Теперь рассмотрим более детально катализ карбонилирования метанола в присутствии родиевых катализаторов. В качестве исходных для получения катализатора берут две компоненты: растворимый комплекс родия и какой-нибудь иодид. Постоянная скорость реакции наблюдается при использовании многих родиевых

соединений ($RhCl_3 \cdot 3H_2O$; Rh_2O_3; $[R_4As]^+[Rh(CO)_2I_2]^-$) и промоторов (водные растворы HI; CH_3I; I_2) при сравнительно умеренных условиях. Эти результаты свидетельствуют о образовании одних и тех же активных частиц. Наиболее удобная каталитическая система состоит из вполне доступного $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и водного раствора HI; в качестве растворителя используют водную уксусную кислоту.

Схема реакции превращения метанола в уксусную кислоту очень проста:

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Однако в ходе процесса можно различить несколько равновесных реакций

$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3OCH_3 + H_2O$$

$$CH_3OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$$

$$CH_3OH + HI \rightleftarrows CH_3I + H_2O$$

Было установлено, что постоянная концентрация метилиодида достигается очень скоро и остается в течение всего процесса. Два других равновесия сдвигаются в течение реакций вправо, и все образующиеся по этим реакциям промежуточные соединения превращаются в уксусную кислоту. Кинетические исследования показали, что реакция подчиняется закону скорости

$$r = k[CO]^0[CH_3OH]^0[Rh][I^-]. \qquad (10.36)$$

В случае использования родиевого комплекса $[Rh(CO)_2I_2]^-$ добавление метилиодида приводит к образованию двухъядерного ацетильного комплекса родия $[Rh_2I_6(CH_3CO)_2(CO)_2]^{2-}$, который был изолирован и исследован рентгеноструктурным анализом [55а]. Его структура приведена на рис. 10.12; катионом служит $[R_4As]^+$.

Хотя этот факт не может служить доказательством того, что двухъядерный родиевый кластер и есть активный катализатор, он все же указывает на наиболее вероятные реакции, протекающие у родиевого центра: окислительное присоединение метилиодида к комплексу Rh(I) и последующее внедрение CO-лиганда по алкилродиевой связи.

Несмотря на то что катализатор реакции неизвестен, все же с достаточной уверенностью можно предположить, что плоскоквадратный карбонильный комплекс Rh(I) способен к окислительному присоединению молекулы метилиодида с образованием комплекса Rh(III), а также дает свой CO-лиганд для образования ацила. Если использовать обозначение $Rh(CO)L_n$ для активных родиевых частиц, то весь каталитический цикл можно представить [7, 55б] следующим образом:

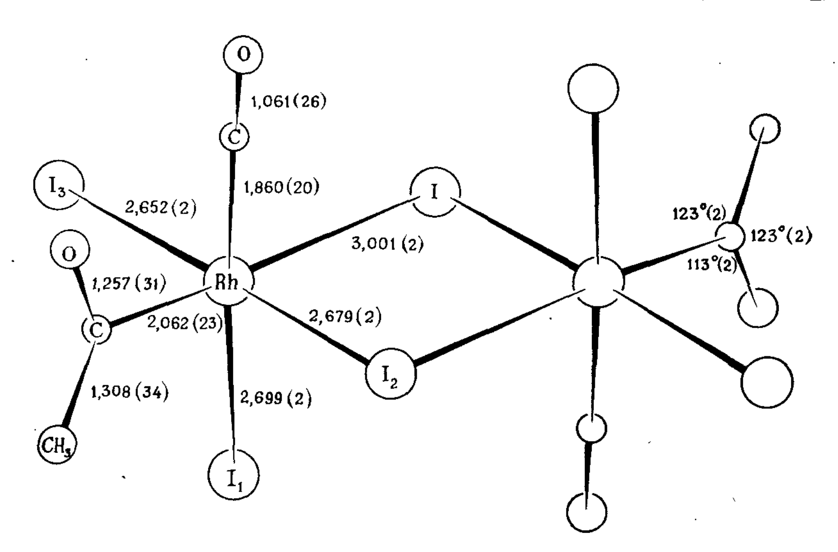


Рис. 10.12. Молекулярная структура анионного комплекса $[Rh_2I_6(CH_3CO)_2(CO)_2]^{2-}$ [55a].

$$CH_3OH + HI \rightleftarrows CH_3I + H_2O \qquad (10.37)$$

$$Rh(I)(CO)L_n + CH_3I \rightleftarrows CH_3Rh(III)I(CO)\,L_n \qquad (10.38)$$

$$CH_3Rh(III)I(CO)L_n + CO \rightleftarrows CH_3CORh(III)I(CO)L_n \qquad (10.39)$$

$$CH_3CORh(III)I(CO)L_n \rightleftarrows CH_3COI + Rh(I)(CO)L_n \qquad (10.40)$$

$$CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI \qquad (10.41)$$

Восстановительное элиминирование CH_3COI регенерирует частицу катализатора [уравнение (10.40)], а последующий гидролиз ацетилиодида дает молекулу уксусной кислоты и HI [уравнение (10.41)].

Такой механизм реакции хорошо согласуется с кинетическими данными [уравнение (10.36)], если принять, что окислительное присоединение метилиодида к родиевому комплексу определяет скорость реакции, а все другие стадии этой реакции протекают быстро.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roelen O.*, герм. пат. 849548 (1938); Angew. Chem., **60**, 62 (1948).
2. *Reppe W. et al.*, Liebigs Ann. Chem., **582**, 1, 38, 72, 87, 116, 133 (1953).
3. *Adkins H.*, *Krsek G.*, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3051 (1949).
4. *Heck R. F.*, *Breslow D. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4023 (1961).
5. *Heck R. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2013 (1963).
6. *Kutepow N.*, *Himmele W.*, *Hohenschutz H.*, Chem.-Ing.-Tech., **37**, 383 (1965).

7. *Roth J. F., Craddock J. H., Hershman A., Paulik F. E.*, Chem. Tech., **1971**, 600.
8. *Orchin M., Kirch L., Goldfarb J.*, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5450 (1956).
9. *Slaugh L. H., Mullineaux R. D.*, J. Organometal. Chem., **13**, 469 (1968).
10. *Ibers J. A.*, J. Organometal. Chem., **14**, 423 (1968).
11. *Noack K.*, Helv. Chim. Acta, **47**, 1064 (1964).
12. *Gardner Sumner C., Klug H. P., Alexander L. E.*, Acta Crystallogr., **17**, 732 (1964).
13. *Whitaker A., Jeffery J. W.*, Acta Crystallorg., **23**, 977 (1967).
14. *Plastas H. J., Stewart J. M., Grim S. O.*, Inorg., Chem., **12**, 265 (1973).
15. *Falbe J.*, Hydroformylation; in: Hancock E. G., Edit., Propylene and Industrial Derivatives, John Wiley, New York, 1973, Chapter 9.
16. *Heil B., Marko L.*, Chem. Ber., **102**, 2238 (1969).
17. *Brown C. K., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), **1970**, 2753.
18. а) *Craddock J. H., Hershman A., Paulik F. E., Roth J. F.*, Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 8, 291 (1969); б) *Hershman A., Robinson K. K., Craddock. J. H., Roth J. F.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 8, 372 (1969).
19. C & EN, April 26, 1976, page 25.
20. *Morris D. E., Tinker H. B.*, Chem. Tech., **1972**, 554.
21. *Whyman R.*, J. Organometal. Chem., а) **66**, C 23 (1974); б) **81**, 97 (1974); в) **94**, 303 (1975).
22. *van Boven M., Alemdaroglu N. H., Penninger J. M. L.*: а) Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **14**, 259 (1975); б) J. Organometal. Chem., **84**, 65 (1975).
23. *Ungvary F., Marko L.*, J. Organometal. Chem., **20**, 205 (1969).
24. *Natta G.*, Brennst.-Chem., **36**, 176 (1955).
25. *Nagy-Magos K., Bor G., Marko L.*, J. Organometal. Chem., **14**, 205 (1968).
26. *Csontos G., Heil B., Marko L.*, Trans. N. Y. Acad. Sci., **239**, 47 (1974).
27. *Evans D., Yagupsky G., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 2660.
28. *Yagupsky G., Brown C. K., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), **1970**, 1392.
29. *Evans D., Osborn J. A., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 3133.
30. а) *Pino P., Piacenti F., Neggiani P. P.*, Chem. Ind. (London), **1961**, 1400; б) *Bianchi M., Frediani P., Matteoli U., Girola A., Piacenti F.*, Chim. Ind. (Milan), 58, 223 (1976).
31. *Asinger F., Fell B., Rupilius W.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 8, 214 (1969).
32. *Hughes V. L., Kirshenbaum I.*, Ind. Eng. Chem., **49**, 1999 (1957).
33. а) *Bezard D. A., Consiglio G., Pino P.*, Chimia, **28**, 610 (1974); б) *Bezard D. A.* Ph. D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, May 1976.
34. *Tucci E. R.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., а) **7**, 32 (1968); б) **7**, 125 (1968); в) **9**, 516 (1970).
35. *Fell B., Müller E., Hagen J.*, Monatsh. Chem., **103**, 1222 (1972).
36. *Fell B., Shanshool J.*, Chem.-Ztg., **99**, 231 (1975).
37. *Hsu C. Y., Orchin M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3553 (1975).
38. а) *Fell B., Boll W.*, Chem.-Ztg., **99**, 452, 485 (1975); б) *Fell B., Rupilius W.*, Tetrahedron Lett., **1969**, 2721.
39. Бельг. пат. 827—125 (1975).
40. *Cornils B., Payer R.*, Chem.-Ztg., **98**, 596 (1974).
41. *Falbe J., Huppes N., Korte F.*, Chem. Ber., **97**, 863 (1964).
42. *Falbe J., Huppes N.*, Brennst.-Chem., **48**, 46 (1967).
43. *Pino P., Consiglio G., Botteghi C., Salomon C.*, Advan. Chem. Ser., **132**, 295 (1974).
44. *Brown H. C., Ayyangar N. R., Zweifel G.*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 397 (1964).
45. *Consiglio G., Botteghi C., Salomon C., Pino P.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 669 (1973).
46. *Robinson K. K., Paulik F. E., Hershman A., Roth J. F.*, J. Catal. **15**, 245 (1969).

47. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, Abstr. 2nd. North Amer. Meeting of the Catal. Soc., Houston, Texas, Feb. 1971, p. 16.
48. *Rosenthal A., Wender I.*, in: Wender I., Pino P., Edits., Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Interscience, New York, 1968, vol. 1, p. 439.
49. *Byerley J. J., Rempel G. L., Takebe N.*, Chem. Commun., **1971**, 1482.
50. а) *Consiglio G., Marchetti M.*, Chimia, **30**, 26 (1976); б) *Consiglio G., Pino P.*, personal communication.
51. *Kutepov N., Kindler H.*, Angew. Chem., **72**, 802 (1960).
52. *Dahl L. F., Blount J. F.*, Inorg. Chem., **4**, 1373 (1965).
53. *Iqbal A. F. M.*, а) Ph. D. Thesis, Technische Hochschule Aachen, Germany, 1969; б) Helv. Chim. Acta, **54**, 1440 (1971).
54. *Hohenschutz H., Kutepov N., Himmele W.*, Hydrocarbon Process, **45**, 141 (1966).
55. а) *Adamson G. W., Daly J. J., Forster D.*, J. Organometal. Chem., **71**, C 17 (1974); б) *Forster D.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 846 (1976).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

56. *Falbe J.*, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1967; Carbon Monoxide in Organic Synthesis (translated by Adams C. R.), Springer-Verlag, New York, 1970.
57. *Paulik F. E.*, Recent Developments in Hydroformylation Catalysis, Catal, Rev., **6**, 49 (1972).
58. *Orchin M., Rupilius W.*, On the Mechanism of the Oxo Reaction, Catal. Rev., **6**, 85 (1972).
59. *Marko L.*, Hydroformylation of Olefins with Carbonyl Derivatives of Noble Metals as Catalysts, in: Ugo R., Edit., Aspects of Homogeneous Catalysis, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 1974, vol. 2.
60. *Wender I., Pino P.*, Edts., Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Interscience Publ., New York, 1976, vol. 2.
61. *Алексеева К. А., Высоцкий М. П., Имянитов Н. С., Рыбаков В. А.*— Журн. ВХО, 1977, **22**, № 1, с. 45.

11. Активация молекулярного кислорода

11.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Молекулярный кислород — сильный окисляющий агент; это определяется его положением в электрохимическом ряду. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O \quad (11.1)$$

равен +1,23 В, и эта величина вполне сравнима со стандартными потенциалами таких редокс-систем, как I_2—IO_3^- (+1,20 В) или Cr^{3+}—$Cr_2O_7^{2-}$ (+1,33 В). Тем не менее реакции молекулярного кислорода с большинством субстратов при комнатной температуре проходят очень медленно (как в газовой фазе, так и в гомогенном растворе). Его сравнительная инертность, необычная для бирадикального основного состояния*, является, по-видимому, неотъемлемым условием для поддержания жизни в атмосфере кислорода. Для объяснения метастабильного состояния молекулы кислорода было выдвинуто две гипотезы. С одной стороны, полный окислительно-восстановительный потенциал, упомянутый выше, может реализоваться только в том случае, если молекула кислорода будет восстанавливаться путем четырехэлектронного переноса, что в общем-то маловероятно при обычных условиях (но может играть роль при ферментативном окислении). Восстановление молекулы кислорода идет, как правило, через последовательные одноэлектронные переносы, и первый из них имеет отрицательный потенциал (—0,32 В), что сообщает кинетическую стабильность молекуле [1]. С другой стороны, реакциям свободных триплетных молекул (O_2) с синглетными молекулами (субстрат) обычно присущи высокие энергии активации по причине сохранения спина [2].

Комплексы переходных металлов, содержащие кислород в качестве лиганда, способны окислять определенные субстраты в мягких условиях. Некоторые из этих реакций (немногие из них являются действительно каталитическими) будут предметом обсуждения в разд. 11.4. Из того, что известно в настоящее время, кажется вполне вероятным, что ион металла может оказывать влияние на любой

---

* Молекула кислорода обладает двумя неспаренными электронами (разд. 6.2.1 и 11.3.1); ее основное состояние — триплетное $^3\Sigma$.

из двух ингибирующих факторов, упомянутых выше. Это и будет предметом обсуждения данной главы (разд. 11.3).

Широкий интерес к комплексам переходных металлов с кислородом вызван также и биохимическими проблемами. Дыхательные пигменты способны фиксировать кислород из атмосферы, переносить его к реакционным местам и затем освобождать кислород. Это тоже в известном смысле каталитический процесс, поскольку природные переносчики кислорода (например, гемоглобин красных кровяных телец, миоглобин мышц) при этом сами не окисляются необратимо и сохраняют свою активность. Твердо установлено, что переходные металлы, особенно Fe(II), имеют здесь важнейшее значение. Уже проделана большая работа, и высказано довольно много предположений по поводу как типа связывания кислорода с металлом, так и вопроса, почему не происходит необратимого окисления железа до трехвалентного. Исследование природных объектов сильно осложняется присутствием макромолекулярной протеиновой компоненты. Поэтому-то и вызывают значительный интерес низкомолекулярные модельные соединения, содержащие аналогичный центр с переходным металлом и способные взаимодействовать обратимо с молекулой кислорода. Такого типа модельные соединения будут рассмотрены в следующем разделе.

11.2. МОДЕЛИ ПРИРОДНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ КИСЛОРОДА

11.2.1. Комплексы кислорода с металлами, иными, чем железо

В природных переносчиках кислорода—гемоглобине и миоглобине—металл окружен четырьмя атомами азота, принадлежащими особой системе из четырех пиррольных колец (порфирин). Это и было причиной интенсивного исследования способности обратимо присоединять молекулярный кислород многочисленных комплексов переходных металлов с самим порфирином и родственными тетрадентатными лигандами. В течение последних лет было открыто довольно большое число подобных систем. Главным образом это были соединения с кобальтом в качестве центрального атома металла и порфиринами или тетрадентатными основаниями Шиффа в качестве лигандов. Выбор кобальта как центрального атома металла требует некоторого объяснения. С одной стороны, было показано, что замещение железа в природных гемоглобине и миоглобине на кобальт не изменяет существенно свойств, ответственных за фиксацию кислорода данными биологическими системами [3, 4]. С другой, синтез переносчиков кислорода на основе железа до последнего времени встречает значительные трудности (разд. 11.2.3), и потому комплексы кобальта считают весьма удобными моделями.

а Co(salen)

б R = CH_3, Co(acacen)
R = C_6H_5, Co(bzacen)

в Co(his)$_2$

Рис. 11.1. Некоторые комплексы Co(II), способные к фиксации кислорода.
а — N, N′-этиленбис(салицилидениминато)-Co(II); б — N,N′-этиленбис(ацетилацетониминато)-Co(II), (R = CH_3), N,N′-этиленбис(бензоилацетониминиато)-Co(II), (R = C_6H_5); в — бис(гистидинато)-Co(II).

Читатель может обратиться к обзорам, посвященным разнообразным аспектам данной проблемы [5—10]. В качестве примера обсудим одну из наиболее часто исследуемых систем — [N,N′-этиленбис(салицилидениминато)-Co(II)], сокращенно обозначаемую Co(salen) (рис. 11.1), и несколько ее производных.

Ранние исследователи концентрировали внимание на обратимом окислении этого соединения в твердом состоянии [11]. Оно строго планарно и кристаллизуется по типу слоистой решетки. [Имеются, правда, и другие кристаллические модификации Co(salen), которые существенно менее активны или вовсе неактивны при поглощении кислорода.] Кислород поглощается в соотношении Co : O_2 = 2 : 1; было сделано предположение, что его молекула связывается между слоями с двумя атомами кобальта, находящимися каждый в своем слое. Кислород можно удалить из комплекса обычным нагреванием. Обратимость этого процесса удивительна: свыше 3000 циклов оксигенирование—дезоксигенирование было выполнено с одним и тем же образцом; и даже после 300 циклов остается

еще 70% активности [12], после 3000 циклов — только 50% [13]*. Были сделаны даже попытки использовать Co(salen) в промышленном процессе для фиксации кислорода из воздуха [5, 12], но кажется маловероятным, что этот метод может конкурировать с процессом Линде.

Было найдено, что Co(salen) и его производные — замещенные в ароматическом цикле—способны обратимо образовывать кислородные аддукты в некоторых комплексообразующих растворителях, таких, как диметилформамид (ДМФА) или диметилсульфоксид (ДМСО), или в некомплексообразующих растворителях в присутствии сильных оснований, таких, как пиридин или ДМФА. Удалось наблюдать образование биядерных ($Co : O_2 = 2$) или моноядерных ($Co : O_2 = 1$) комплексов в зависимости от хелатирующего лиганда, растворителя или добавленного основания, а также и от температуры [14—16]. В большинстве случаев о соотношении $Co : O_2$ судили по поглощению кислорода. Некоторые аддукты были выделены и в чистом виде; было найдено, что одна молекула растворителя (или основания) вступает в Co-центр. Следовательно, равновесие оксигенирования можно представить следующим образом:

$$Co(3\text{-methoxysalen}) + L + O_2 \rightleftarrows Co(3\text{-methoxysalen})LO_2$$

для аддукта, полученного с пиридином (L = пиридин);

$$2Co(salen) + 2L + O_2 \rightleftarrows [Co(salen)]_2L_2O_2$$

для аддукта, полученного с L = ДМФА или ДМСО [14].

Рентгеноструктурный анализ биядерного аддукта с ДМФА показал, что молекула кислорода образует мостик между двумя кобальтовыми центрами:

ДМФА — (salen) Co—O—O—Co (salen) — ДМФА

Координированные металлом лиганды образуют вокруг атома кобальта деформированный октаэдр, в котором экваториальные положения заняты тетрадентатным сален-лигандом. Молекула ДМФА координируется в аксиальное положение через свой атом кислорода, а другое аксиальное положение занимает один из атомов кислорода кислородного мостика [17].

На рис. 11.1 приведено несколько других комплексов Co(II), которые способны обратимо связывать молекулу кислорода; тут

---

* Были получены и полимерные аналоги Co(salen), способные к обратимому присоединению кислорода (см.: Давыдова С. Л. и сотр., авт. свид' СССР № 302023, 1971 г.), исходя из 5,6-метиленбиссалицилового альдегида, этилендиамина и ацетата кобальта. — *Прим. перев.*

же приведены и сокращения, обычно принятые для них в литературе. Co(acacen) и Co(bzacen) очень похожи на Co(salen) по типу экваториальных лигандов. Оба дают моноядерные кислородные комплексы ($Co : O_2 = 1 : 1$) в присутствии таких оснований, как пиридин или ДМФА [18, 19]. $Co(his)_2$ отличается от них, поскольку не имеет свободного координационного места; тем не менее он образует в воде биядерный комплекс ($Co : O_2 = 2 : 1$) [20]. Полагают, что молекула кислорода вытесняет карбоксильную группу одного из гистидиновых лигандов, а в сильноосновных растворах даже обе карбоксильные группы могут быть вытеснены из металлического центра, который остается способным образовывать кислородные комплексы со стехиометрическим соотношением $Co : O_2 = 2 : 1$ [21]. Даже такое простое соединение, как ион гексамминкобальта(II) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, оксигенируется в водном растворе аммиака, причем кислород вытесняет один из NH_3-лигандов. При этом образуется биядерный комплекс коричневого цвета с кислородным мостиком; понижение давления кислорода или увеличение концентрации аммиака приводит к дезоксигенированию комплекса

$$2[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 \rightleftarrows [(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+} + 2NH_3 \qquad (11.2)$$

Первичные амины или хелатирующие алифатические полиамины способны вытеснять аммиак из комплекса. Даже комплекс $[Co(CN)_5]^{3-}$ реагирует обратимо с кислородом с образованием биядерного соединения.

Совершенно иной тип переносчиков кислорода представляет собой комплекс Васки $IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ (разд. 7.4.3), который в бензольном растворе обратимо поглощает молекулярный кислород, образуя комплекс 1 : 1 [22]. Получено большое число соединений с разными центральными атомами металлов, нейтральными и галогенидными лигандами, обладающих теми же свойствами [9].

Все перечисленные выше кислородные комплексы, хотя и содержат металлы, иные, чем природные переносчики кислорода — гемоглобин и миоглобин, в известной степени могут моделировать последние; благодаря таким моделям получено довольно много сведений относительно обратимого связывания металла с молекулой кислорода (разд. 11.3).

Некоторые комплексы переходных металлов образуют сравнительно устойчивые (необратимые) моноядерные комплексы с кислородом, например иодный аналог комплекса Васки или $M[P(C_6H_5)_3]_2$, где M = Ni(0), Pt(0) или Pd(0). Мостиковый комплекс $Cl(py)_2Rh—O—O—Rh(py)_2Cl$ тоже образуется необратимо [10]. Некоторые из этих «устойчивых» комплексов, являющихся активными катализаторами для некоторых субстратов, будут еще описаны в разд. 11.4.

11.2.2. Кинетика поглощения кислорода комплексами кобальта

Считается общепризнанным, что биядерные комплексы с кислородным мостиком образуются в результате двухступенчатого процесса (лиганды для простоты опущены) [14, 15, 20]:

$$Co^{II} + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Co^{II}O_2 \tag{11.3}$$

$$Co^{II}O_2 + Co^{II} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Co^{II}O_2Co^{II} \tag{11.4}$$

Уилкинс и сотр. [20, 23, 24] получили кинетические доказательства такого механизма, подробно исследуя Co(II)-комплексы с различными азотсодержащими лигандами в воде. Несмотря на то что в этом случае нельзя непосредственно наблюдать образование моноядерного промежуточного комплекса, все же скорость поглощения кислорода лучше всего соответствует образованию именно такого соединения по уравнению (11.3). Биядерные мостиковые комплексы имеют сильные полосы поглощения при 350—420 нм; их образование исследовали при смешивании обескислороженных растворов Co(II)-хелатов с насыщенной кислородом водой (методом остановленной струи и по возрастанию оптической плотности). Большой избыток Co(II) по сравнению с концентрацией кислорода обеспечивает псевдопервый порядок реакции и полное связывание молекулярного кислорода (обратная реакция практически не идет). Образование мостикового комплекса подчиняется уравнению первого порядка в течение нескольких периодов среднего времени жизни (эмпирическая константа скорости k_{obs}). Принимая условия стационарности для промежуточного комплекса, можно получить следующее выражение для скорости реакции, протекающей по уравнениям (11.3) и (11.4):

$$\frac{d\,[CoO_2Co]}{dt} = \frac{k_1 k_2\,[Co]^2\,[O_2]}{k_{-1} + k_2\,[Co]} = k_{obs}\,[O_2] \tag{11.5}$$

Это выражение свидетельствует о том, что предполагаемый механизм реакции требует нелинейной зависимости константы скорости k_{obs} от концентрации исходного Co(II)-соединения. Уравнение (11.5) можно преобразовать

$$\frac{[Co]}{k_{obs}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2\,[Co]} \tag{11.6}$$

Экспериментально же было найдено, что кривая в координатах $[Co]/k_{obs}$ — $1/[Co]$ линейна, что подтверждает двухступенчатый механизм реакции.

В присутствии некоторого избытка кислорода было установлено третье равновесие [13]

$$CoO_2Co + O_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} 2CoO_2 \qquad (11.7)$$

В литературе имеются многочисленные предположения по поводу того, что аддукты 1 : 1, образующиеся по уравнениям (11.3) и (11.7), отличаются по электронной структуре и что устойчивые 1 : 1-комплексы получаются только по уравнению (11.7).

Образование либо моно-, либо биядерных комплексов зависит от относительного значения констант скоростей и, по-видимому, в сильной мере также и от используемого растворителя. Так, анионный комплекс $[Co(CN)_5]^{3-}$ реагирует с молекулой кислорода в водных растворах с образованием мостикового димера, а моноядерный 1 : 1-комплекс, по-видимому, является промежуточным; такое предположение основано на данных ЭПР-спектроскопии [25]. Реакция $[Co(CN)_5]^{3-}$ с молекулой кислорода в ДМФА, наоборот, приводит к образованию моноядерных частиц [26]:

$$[Co(CN)_5]^{3-} + O_2 \xrightarrow{H_2O} [(CN)_5CoO_2Co(CN)_5]^{6-}$$

$$[Co(CN)_5]^{3-} + O_2 \xrightarrow{\text{ДМФА}} [Co(CN)_5(O_2)]^{3-}$$

11.2.3. «Частокольные Fe(II)-порфирины»

Вплоть до последнего времени не удавалось получить подходящую модель для гемоглобина и миоглобина, имеющих в качестве центрального иона металла Fe(II). Для большинства моделей взаимодействие с молекулой кислорода оказывалось необратимым и приводило к образованию соединений типа

$$L_nFe(III)—O—Fe(III)L_n$$

т. е. взаимодействие проходило с расщеплением связи O—O. При кинетических исследованиях такого аутоокисления было найдено, что начальное 1 : 1-связывание кислорода с Fe(II) сопровождается определяющей скорость реакции биомолекулярной стадией с участием двух металлических частиц. Была предложена следующая схема (лиганды для простоты опущены) [27]:

$$Fe(II) + O_2 \rightleftarrows FeO_2$$

$$FeO_2 + Fe(II) \rightarrow 2Fe(IV)O$$

$$Fe(IV)O + Fe(II) \rightarrow Fe(III)—O—Fe(III)$$

Почти одновременно две группы исследователей, Болдуин и Хафф [28] и Коллман и сотр. [27], пришли к мысли, что если препятствовать протеканию второй, бимолекулярной стадии при по-

Рис. 11.2. «Частокольный порфирин», *мезо*-тетра(α,α,α,α,*о*-пиваламидофенил)порфирин [27].

Рис. 11.3. Октаэдрический комплекс $Fe(II)O_2$ с «частокольным порфирином» (см. рис. 11.2.) в качестве экваториального лиганда и с метилимидазолом в качестве одного из аксиальных лигандов [27].

мощи геометрии используемого лиганда, то можно добиться обратимости реакции на первой ступени. Обеим этим группам исследователей удалось стабилизовать 1 : 1 $Fe(II) \cdot O_2$-комплекс при помощи макроциклического тетрадентатного лиганда, как бы защищающего координированную молекулу кислорода от взаимодействия с другими железосодержащими частицами. Модели лиганда, предложенного группой Коллмана, дано было название «частокольный порфирин» (рис. 11.2).

В присутствии избытка осно́вных лигандов типа метилимидазола такой порфириновый комплекс Fe(II) в бензольном растворе представляет собой октаэдр с двумя молекулами основания в аксиальных положениях. В атмосфере кислорода одна из имидазольных молекул замещается на кислород; продувание раствора газообразным азотом регенерирует комплекс с двумя молекулами основания. Такое обратимое оксигенирование можно повторить несколько раз (при комнатной температуре). Под действием гептана кислородсодержащий комплекс можно осадить в кристаллической форме и далее исследовать методом рентгеноструктурного анализа; были опубликованы предварительные данные [27].

На рис. 11.3 хорошо видно положение координированной молекулы кислорода в полости, образованной «частокольным порфирином» и недоступной для второй железопорфириновой молекулы. (Отметим, что для этой молекулы характерна статистическая неупорядоченность, поскольку плоскость Fe—O—O имеет четыре, а метилимидазольный лиганд две возможные ориентации.)

Итак, описанные выше пространственно стабилизованные комплексы $Fe(II) \cdot O_2$, возможно, и есть самые подходящие модели природных переносчиков кислорода. Из их строения следует, что, хотя фиксация кислорода происходит у металлического центра, трехмерная структура лигандного окружения, несомненно, оказывает большое влияние на биологическую активность. Именно такие железопорфириновые молекулы хорошо воспроизводят значения термодинамических констант (энтальпия и энтропия реакции с кислородом), установленные для биологических систем. Последнее указывает на то, что апопротеин таких систем не влияет существенным образом на связывание кислорода и что главной задачей протеиновой части является защита металла от окисления [27б].

11.3. СВЯЗЫВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА МЕТАЛЛОМ

11.3.1. Электронная структура молекулы кислорода

Диаграмма энергий молекулярных орбиталей гомоядерной двухатомной молекулы была приведена в разд. 6.2.1 (рис. 6.5). Электронная конфигурация атома кислорода s^2p^4; следовательно,

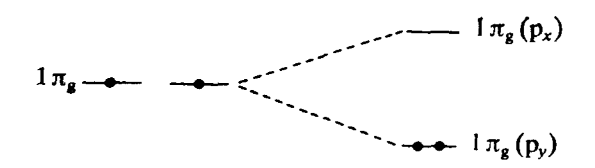


Рис. 11.4. Влияние электростатического поля переходного металла на распределение электронов молекулы кислорода в комплексе металл — кислород.

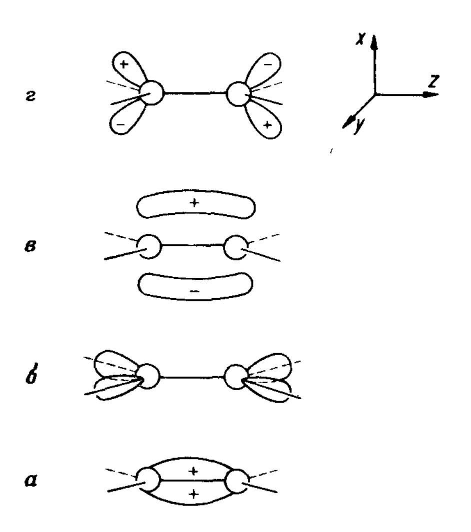


Рис. 11.5. «Валентное состояние» молекулярных орбиталей молекулы кислорода:

а — σ-связывающая МО; *б* — sp^2-орбитали неподеленной пары (n_0); *в* — π-связывающая МО, $1\pi_u$ (p_x); *г* — π*-антисвязывающая МО, $1\pi_g(p_x)$ [29].

12 электронов должны разместиться, образуя конфигурацию, $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^2$. Поскольку $1\pi_g$-уровень является вырожденным, каждый из двух электронов занимает одну из двух орбиталей, т. е. свободная молекула кислорода имеет два неспаренных электрона и поэтому парамагнитна. Наличие двух неспаренных электронов придает молекуле в ее основном состоянии характер бирадикала. И следовательно, реакционные партнеры, склонные к взаимодействию с кислородом, должны быть радикалами или ионами парамагнитных металлов.

Однако диаграмма энергий молекулярных орбиталей, приведенная на рис. 6.5, относится только к свободной молекуле кислорода,

а для молекулы кислорода, находящейся под влиянием электростатического поля иона переходного металла в комплексе, ситуация может быть иной. Как было указано Гриффитсом [29], такое влияние может изменить вырожденность $1\pi_g$-уровня, и в определенных случаях разница энергий между двумя орбиталями может стать больше, чем энергия спаривания; тогда два электрона будут локализоваться на более стабильной из двух орбиталей, а их спины спарятся (рис. 11.4). Отметим, что та же ситуация будет справедлива и для молекулы кислорода в ее первом возбужденном состоянии (синглетный кислород) и что это будет облегчать сохранение спина для синглетных молекул.

Гриффитс показал также, что в данной ситуации молекула кислорода имеет электронную конфигурацию, сравнимую с конфигурацией молекулы этилена в ее основном состоянии. Поэтому можно представить себе распределение электронов в виде двух тригонально sp^2-гибридизованных атомов кислорода. Одна из гибридных sp^2-орбиталей каждого атома кислорода используется для общей σ-связи и каждая из двух других занята дважды; другими словами, образуется набор из четырех орбиталей неподеленных пар (n_0), ориентированных так же, как и четыре атома водорода в молекуле этилена (рис. 11.5). В терминах МО это значит, что четыре орбитали неподеленных пар являются линейными комбинациями $2\sigma_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_u(p_y)$ и $1\pi_g(p_y)$, ориентированными таким образом, чтобы межорбитальные электронные взаимодействия были бы минимальными, а орбиталь $2\sigma_g$ ответственна за образование σ-связи. В молекуле имеется также одна эффективная π-связь $[1\pi_u(p_x)]$; вакантной антисвязывающей орбиталью с минимальной энергией является $1\pi_g(p_x)$.

11.3.2. Структура и связывание в комплексах

Разные методы исследования (например рентгеноструктурный анализ, оптическая спектроскопия, магнитные измерения, теоретические исследования МО) пролили определенный свет на характер связывания комплексов переходных металлов с молекулой кислорода. В данном разделе вначале будут обсуждены моноядерные комплексы, образующиеся при взаимодействии молекулы кислорода и соединений Co(II) с основанием Шиффа, таким, как Co(salen) или Co(acacen). Оба исходных комплекса парамагнитны, имеют один неспаренный электрон на каждый кобальтовый центр (низкоспиновая d^7-конфигурация) [30]. Как уже упоминалось в разд. 11.2.1, эти соединения присоединяют кислород в растворе только в присутствии сильно координирующих аксиальных лигандов. Влияние аксиального лиганда становится понятным при рассмотрении энергетических уровней d-орбиталей Co(II) при разном окружении (рис. 11.6).

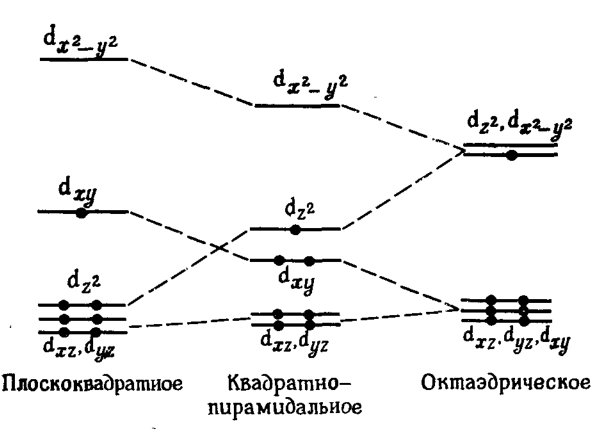


Рис. 11.6. Энергетические уровни *d*-орбиталей в различном окружении (для d^7-системы).

Согласно теории поля лигандов, считают (разд. 5.1.3), что исходный плоскоквадратный Co(II)-комплекс имеет неспаренный электрон на d_{xy}-орбитали. Однако недавно появились доказательства, основанные на ЭПР- [31] и ЯМР-спектрах [32], равно как и на теоретических расчетах [33], что неспаренный электрон локализуется скорее на d_{yz}-орбитали (*x*- и *y*-оси расположены в плоскости, образованной кобальтом и основанием Шиффа). Такая довольно необычная локализация неспаренного электрона на орбитали с низкой энергией происходит под влиянием отталкивания электронов [33]. Сильный пятый аксиальный лиганд является причиной квадратно-пирамидального строения; это повышает энергию d_{z^2}-уровня, и неспаренный электрон находится теперь на этой орбитали [30, 33]; такое положение является необходимым для реакции оксигенирования [30, 34]. По-видимому, молекула кислорода может приблизиться к комплексу со стороны *z*-оси, т. е. с противоположной стороны от лиганда-основания.

В присутствии основания Льюиса, например пиридина, Co(acacen) и родственные ему соединения имеют одинаковые ЭПР-сигналы. Рис. 11.7, на котором изображен спектр раствора Co(acacen)py в толуоле, замороженного при 77 K [30], как раз демонстрирует взаимодействие неспаренного электрона с ядрами $^{59}Co(I = {}^7/_2)$ и с ядрами ^{14}N пиридинового лиганда ($I = 1$); полагают, что неспаренный электрон на $3d_{z^2}$-орбитали.

После оксигенирования комплексы все еще имеют один неспаренный электрон на кобальтовом центре [30]. Поскольку Co(II) имеет один, а газообразный кислород два неспаренных электрона, то может произойти спаривание спинов. Можно полагать, что после координации симметрия молекулы кислорода значительно понижается с расщеплением вырожденных антисвязывающих $1\pi_g$-ор-

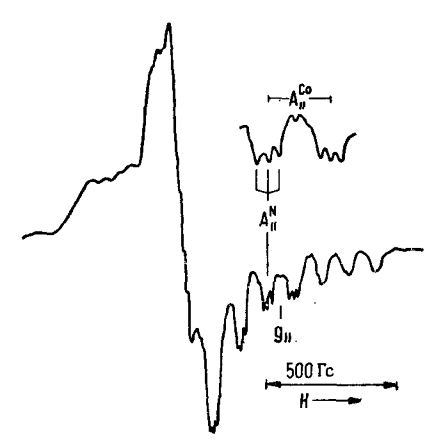


Рис. 11.7. ЭПР-спектр Co(acacen)py в замороженном толуольном растворе при 77 К [30].

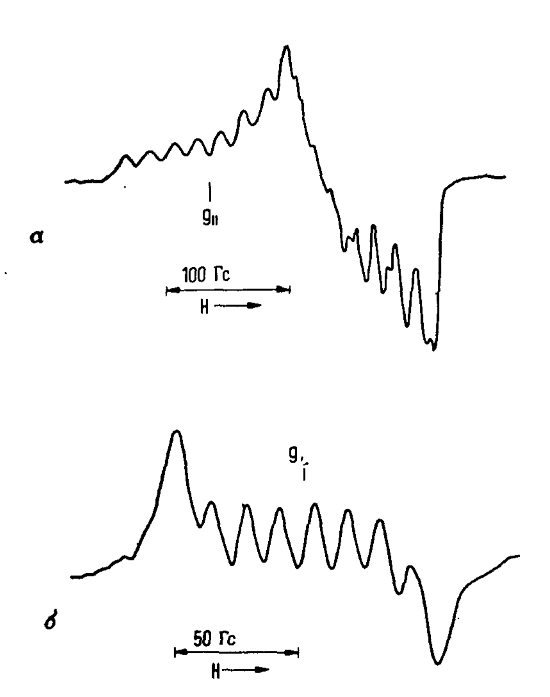


Рис. 11.8. ЭПР-спектры Co(acacen)pyO_2.
а — замороженный толуольный раствор при 77 К; *б* — толуольный раствор при 215 К [30].

биталей, и два антисвязывающих электрона вынуждены спариваться на более стабильной из двух орбиталей (рис. 11.4). Однако ЭПР-сигнал оксигенированного комплекса (рис. 11.8) свидетельствует, что неспаренный электрон имеет небольшую спиновую плотность на кобальтовом ядре ($a_{Co} \sim 10$ Гс по сравнению с 80—100 Гс для неоксигенированных исходных соединений; рис. 11.7). Поэтому можно сделать вывод, что неспаренный электрон делокализован на координированном кислороде и превращает его в супероксид-ион. Это значит, что структура комплекса становится $Co(III)(O_2^-)$ [30].

Действительно, такого же типа связывание (идентичные ЭПР-сигналы) получается при взаимодействии соответствующего Co(III)-комплекса в растворе со свободным супероксид-ионом, O_2^- [35]. Кроме того, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА, разд. 6.4.4) для кислородных комплексов Co(salen) и родственных соединений показали совершенно однозначно, что Co(II)-ион окисляется в процессе оксигенирования, хотя перенос электрона с кобальта на молекулу кислорода может и не достигать 100% [36]. Сам факт, что неспаренный электрон имеет определенную спиновую плотность на кобальтовом ядре (ЭПР-спектры) указывает на то, что говорить о целых степенях окисления не совсем корректно при описании такого типа связывания. В таком случае, по-видимому, лучше считать, что неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали, образованной из атомной 3*d*-орбитали кобальта и вакантной антисвязывающей π-орбитали молекулы кислорода:

$$\Psi = c_1 3d_{Co} + c_2 1\pi_g(p_x), \quad \text{где} \quad c_2 \gg c_1. \qquad (11.8)$$

Были проведены также ЭПР-измерения комплексов, оксигенированных кислородом, обогащенным ^{17}O. Моноядерный комплекс $Co(bzacen)py \cdot O_2$ (рис. 11.1) дает в растворе сигнал ЭПР, соответствующий двум эквивалентным атомам кислорода [37], в то время как в замороженном растворе атомы кислорода оказываются неэквивалентными [38]. Было сделано предположение, что O_2^--группа в растворе находится в двух конформациях, но такое равновесие в твердом состоянии замораживается. Аналогичные выводы были сделаны также из данных температурной зависимости ширины полосы валентных колебаний кислорода в комплексе Fe(II)(порфирин)$\cdot O_2$ [27в].

Рентгеноструктурный анализ $Co(bzacen)py \cdot O_2$ дал дополнительную информацию. На рис. 11.9 приведена пространственная структура этого комплекса [19], где кобальт связан только с одним атомом молекулы кислорода. Структура координационного центра примерно октаэдрическая, и четыре координированных атома основания Шиффа копланарны атому металла. Угол Co-O-O равен 126°, и расстояние O—O равно 1,26 Å, что примерно соот-

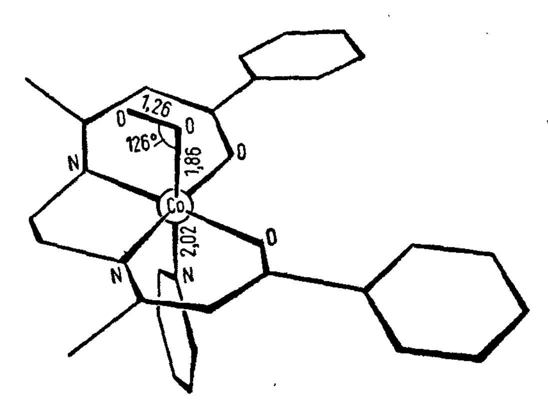
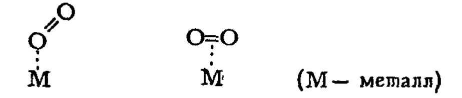


Рис. 11.9. Структура моноядерного комплекса Co(bzacen)pyO$_2$ [19].

ветствует величинам, найденным в супероксид-анионе (табл. 11.1). Подобная же структура была найдена и для комплекса $[N(C_2H_5)_4]_3[Co(CN)_5O_2]\cdot 5H_2O$, в котором угол Co-O-O связи равен 153,4° и расстояние O—O равно 1,24 Å [39], а также и для «частокольного» Fe(II)O$_2$-порфиринового комплекса (рис. 11.3), для которого угол Co-O-O равен 136° и расстояние O—O равно 1,24 Å [27].

Несколько слов об изогнутой связи Co—O—O. Молекулярные орбитали молекулы кислорода в ее «валентном состоянии», т. е. с двумя антисвязывающими π-электронами, спаренными под влиянием поля переходного металла, были приведены на рис. 11.5. При этом возникают две возможности для координации: одна, при которой металл связан с одной из неподеленных пар O$_2$, при этом угол M-O-O равен примерно 120°; другая, при которой металл координирован с двойной связью кислорода, подобно тому как это происходит между переходными металлами и алкенами:



Очевидно, для обсуждаемых кобальтовых комплексов координация ближе к первому типу, а другие металлы образуют связи второго типа (см. далее). Как только молекула кислорода приближается к переходному металлу в качестве шестого лиганда, расщепление *d*-орбиталей становится характерным для октаэдрического комплекса (рис. 11.6, справа). Образуется координационная σ-связь между одной из неподеленных пар кислорода и d_{z^2}-уровнем кобальта; имеется также и обратное донорное взаимодействие одной из дважды занятых *d*-орбиталей кобальта и антисвязываю-

Таблица 11.1

Длины связей кислород — кислород н разных соединениях

Соединение	Тнп	Структура	O—O, Å	Литература
O_2	Свободная молекула	O=O	1,2074	40
KO_2	Супероксид	O_2^-	1,28	40
H_2O_2	Пероксид	O_2^{2-}	1,453	41
Co(bzacen)py·O_2	Обратнмый O_2-комплекс	Co—O \ O	1,26	19
«Частокольный» порфирин Fe(II)метилнмидазол(O_2)	» »	Fe—O \ O	1,24	27
$[(NH_3)_5CoOOCo(NH_5)_5]^{4+}$	μ-Пероксокомплекс	Co—O \ O—Co	1,47	42
$[(NH_3)_5CoOOCo(NH_3)_5]^{5+}$	Окисленный μ-пероксокомплекс	Co—O \ O—Co	1,31	43
$(O_2)IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$	Обратимый O_2-комплекс	O—O Ir	1,30	44
$O_2IrI(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$	Необратимый O_2-комплекс	O—O Ir	1,51	45

щей вакантной $1\pi_g$ (p_x)-орбитали молекулы кислорода. Это ослабляет связь O—O, о чем свидетельствует само расстояние 1,24—1,26 Å (табл. 11.1).

Были сделаны попытки установить влияние варьирования аксиального основания и тетрадентатного хелатирующего лиганда на способность к поглощению кислорода координированными Co(II) и Fe(II) в разных моноядерных комплексах [18, 46—50]. Басоло и сотр. [49—50] нашли линейную зависимость между константами образования кислородных комплексов и легкостью окисления Co(II) в Co(III) (измеренной методом циклической вольтаметрии) в бескислородных комплексах. Басоло предположил, что подобная корреляция действительно существует, так как окислительно-восстановительный потенциал кобальтового хелата есть мера величины электронной плотности на кобальте, которая в свою очередь является наиболее важным параметром, характеризующим сродство кобальтовых комплексов к кислороду. Так, склонность

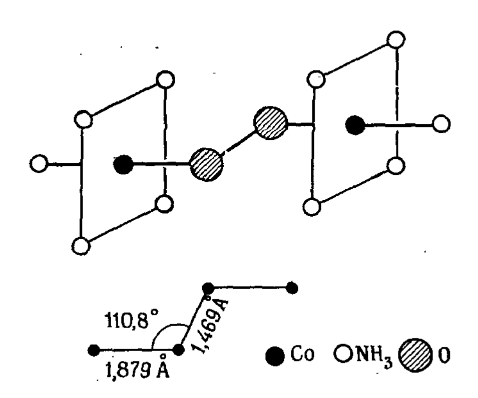


Рис. 11.10. Структура $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ [42].

металлического центра принимать молекулу кислорода увеличивается с возрастанием донорной силы основания; эта склонность уменьшается, если хелатирующий лиганд стремится делокализовать электронную плотность с кобальта на π-систему лиганда. Все приведенные наблюдения находятся в согласии с общей точкой зрения, что моноядерным комплексам координированного с молекулой кислорода кобальта соответствует формула $Co(III)O_2^-$.

Биядерные комплексы кобальта с кислородом $[(NH_3)_5Co—O—O—Co(NH_3)_5]^{4+}$ и L(salen)—Co—O—O—Co(salen)L, где L — ДМФА, тоже были исследованы рентгеноструктурным анализом; у них обоих изогнутые связи Co—O—O—Co, углы Co-O-O равны 110,8° [43] и 120,4° [17] соответственно (рис. 11.10).

Интересно, что эти биядерные комплексы кобальт—кислород диамагнитны, в то время как исходные соединения, $[(NH_3)_6Co]^{2+}$ и Co(salen), оба парамагнитны (низкоспиновые d^7, с одним неспаренным электроном). Если предположить опять, что неспаренные электроны свободной молекулы кислорода спариваются на одной из $1\pi_g$-орбиталей под влиянием координации, то диамагнетизм образующегося комплекса означает, что неспаренные электроны двух кобальтовых центров становятся теперь спаренными на четырехцентровой молекулярной орбитали Co—O—O—Co. Эта гипотеза была подтверждена экспериментально при помощи ЭПР-спектров. Так, комплекс $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ можно легко окислить до $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$; последний парамагнитен (один неспаренный электрон), имеет 15 линий в ЭПР-спектре [51а], что указывает на взаимодействие неспаренного электрона с двумя совершенно идентичными кобальтовыми ядрами (^{59}Co, $I = {}^7/_2$). Аналогичные ЭПР-спектры были получены и для других координированных с кислородом кобальтовых комплексов. Особенно

хорошо разрешается сигнал, когда биядерный кислородный комплекс бис(гистидинато)Co(II) окисляют ионом Ce^{4+}[51б] (рис. 11.11, см. также рис. 11.1).

Приведенные ЭПР-спектры показывают, что неспаренный электрон находится симметрично на молекулярной орбитали двух ядер кобальта; четырехцентровая молекулярная орбиталь приведена на рис. 11.12. Все четыре центра удерживаются вместе π-связью между свободной антисвязывающей π-орбиталью молекулы кислорода ($1\pi_g(p_x)$) и одной t_{2g}-орбиталью от каждого кобальта. Судя по относительно небольшой величине константы ЭПР ($\alpha_{Co} \sim 12$ Гс), можно полагать, что неспаренный электрон локализован, главным образом, на О—О-части комплекса. Это находится в полном соответствии с длиной О—О-связи в оксигенированном комплексе (табл. 11.1), аналогичной длине связи в супероксид-ионе O_2^-.

Наличие изогнутой Co—O—O—Co-связи свидетельствует о том, что имеется также и σ-взаимодействие между неподеленной парой электронов на каждом атоме кислорода и вакантными $d(e_g)$-орбиталями металла с каждой стороны. Можно предположить, что исходные диамагнитные комплексы, такие, как $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$, имеют два электрона на той же четырехцентровой орбитали; это делает О—О-звено молекулы подобным пероксид-иону O_2^{2-}. Действительно, длина О—О-связи очень близка длине связи в пероксид-ионе (табл. 11.1).

Несмотря на то что принято приписывать этим мостиковым биядерным комплексам кобальта с молекулой O_2 строение μ-супероксидных и μ-пероксидных комплексов кобальта(III), все же следует помнить, что целые степени окисления для них не всегда корректны. Очевидно, «эффективная» степень окисления металла определяется общим распределением электронов (в результате переноса электронов по σ-связи к металлу и обратным донорным взаимодействием электронов по π-связи к кислороду). Было выдвинуто предположение [8], что терм комплекса металла с молекулой кислорода одинаков для всех подобного рода соединений с закомплексованным O_2, подобно тому как это принято для аналогичных комплексов металла с молекулой азота (гл. 12).

В оксигенированном комплексе Васки $IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2O_2$ (разд. 11.2.1) и некоторых других комплексах иридия и родия молекула кислорода связана симметрично. Рентгеноструктурный анализ показал равные расстояния между металлом и любым атомом кислорода; лиганды образуют тригональную бипирамиду с атомами фосфора в ее вершинах (рис. 11.13). Симметричное расположение двух атомов кислорода определяет такое же связывание, как и в модели Дьюара—Чатта для металлалкеновых комплексов (рис. 7.1). Образуется σ-связь между заполненной связывающей π-орбиталью молекулы кислорода и незаполненной d-орбиталью металла. Для компенсации образующегося диполя возникает об-

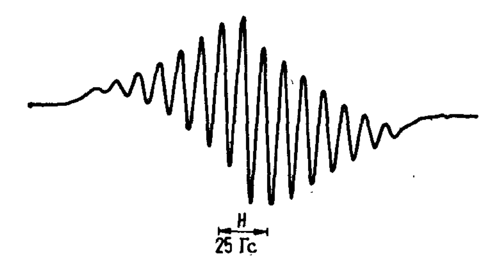


Рис. 11.11. ЭПР-спектр двухъядерного комплекса бис(гистидинато)Co(II) с кислородом [51б].

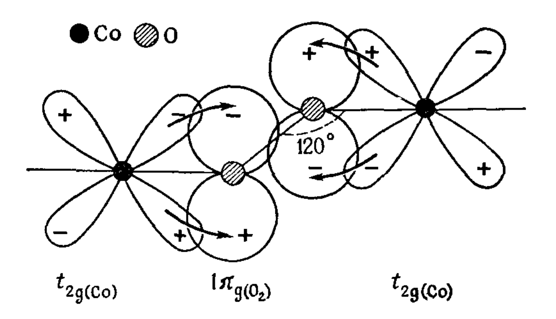


Рис. 11.12. Четырехцентровая молекулярная орбиталь $[(NH_3)_5CoOOCo(NH_3)_5]^{4+}$ и подобных комплексов [5].

ратное донорное взаимодействие заполненной *d*-орбитали металла с антисвязывающей $1\pi_g$-орбиталью молекулы кислорода.

Полагают, что и в симметричных комплексах с кислородом обратное донорное взаимодействие металла и кислородного лиганда по π-связи является самым главным фактором. Это было установлено наблюдением того, что наибольшая электронная плотность на металлическом центре способствует комплексообразованию. Так, с уменьшением электроотрицательности галогенида в иридиевом комплексе (рис. 11.13, Cl > I) прочность связи молекулы кислорода с атомом металла возрастает (табл. 11.1; кислород связан необратимо в комплексе с иодидом). В то же время O—O-связь сильно дестабилизована, т. е. длина связи увеличена; это указывает на бóльшую электронную плотность на антисвязывающей π-орбитали.

Изменение донорной силы фосфинового лиганда (рис. 11.13) тоже оказывает соответствующее влияние: чем выше донорная способность лиганда в ряду

$$(n\text{-}ClC_6H_4)_3P < (C_6H_5)_3P < (n\text{-}CH_3C_6H_4)_3P < (n\text{-}CH_3OC_6H_4)_3P$$

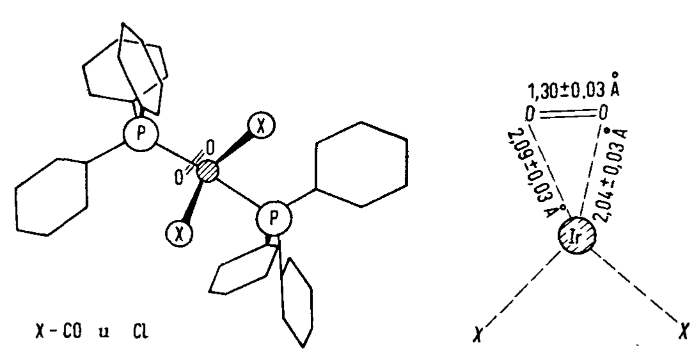


Рис. 11.13. Структура $IrO_2(CO)Cl[P(C_6H_5)_3]_2$ [43, 5].

тем больше скорость поглощения кислорода и соответственно устойчивость комплекса с кислородом [52]. Важность π-связывания в металлкислородных комплексах этого типа проявляется также и в следующем: d^{10}-металлы, не обладающие вакантными *d*-орбиталями, тоже образуют комплексы с молекулой кислорода (но не водорода) [2].

После обсуждения разных способов присоединения молекулы кислорода к центральному атому металла вернемся к вопросу о том, как эта молекула связана в природных переносчиках кислорода типа гемоглобина и миоглобина. Макромолекулярная природа этих соединений исключает прямое определение геометрии координационного центра рентгеноструктурным анализом. Как изогнутый тип связи, так и симметричное присоединение обеспечивают обратимость поглощения кислорода (разд. 11.2), и в этом смысле комплексы с обоими типами связи могут служить моделями природных соединений. И все же последние опыты с «частокольными порфириновыми» комплексами Fe(II) (разд. 11.2.3) заставляют предполагать концевое присоединение молекулы кислорода в гемоглобине и миоглобине. Интересно, что расчеты *ab initio* связывания кислорода в железопорфирине [53] показали, что кислородный лиганд квазинейтрален; это скорее поддерживает представление о звене железо—кислород как о $Fe(II)\text{-}O_2$, чем как о $Fe(III)\text{-}O_2^-$. (Сказанное не относится к комплексу кислорода с Co(acacen), для которого такие же расчеты дают общий заряд на кислородном лиганде порядка 0,5 *e* [53].)

11.4. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННОГО КИСЛОРОДА

Рентгеноструктурный анализ комплексов переходных металлов с молекулой кислорода, обсуждаемых в предыдущем разделе, отчетливо показывает, что при координации происходит определен-

ная активация молекулы кислорода (удлинение О—О-связи). Это дает возможность использовать активированный кислород для целей специфического окисления, неосуществимого при помощи газообразного кислорода. И действительно, имеются сообщения о нескольких случаях гомогенного катализа аутоокисления и эпоксидирования углеводородов при помощи таких комплексов; однако большинство из них являются радикальными цепными процессами [54]. Комплексы переходных металлов могут также катализировать разложение пероксидов, как это делает, например, Со(нафтенат). Здесь не будет рассмотрен такой тип окисления, как неспецифичный и идущий с образованием большого количества кислых побочных продуктов.

Специфическое окисление субстрата требует до начала реакции одновременной координации молекулы кислорода и молекулы субстрата у одного и того же металлического центра. Имеется сообщение о каталитическом окислении фосфинов, моноксида углерода, изоцианидных лигандов; алкены и даже насыщенные углеводороды могут окисляться координированным кислородом, хотя и с низкими степенями превращения (разд. 11.4.2).

11.4.1. Некаталитические реакции

Стехиометрическое окисление SO_2, CO, NO, N_2O_4 проходит под действием таких комплексов, как $IrX(CO)(O_2)[P(C_6H_5)_3]$, где X = Cl, Br, I [55], $PtO_2[P(C_6H_5)_3]_2$ [2, 56] и NiO_2 (*трет*-$C_4H_9NC)_2$ [57].

Все перечисленные реакции протекают с увеличением формальной степени окисления металла и одновременно с образованием устойчивого аниона (или двух анионов) у металла (рис. 11.14). В некоторых случаях эти реакции могут быть полезны даже для препаративных целей. Свободный кислород, как известно, не реагирует при мягких условиях с SO_2, CO, NO, N_2O_4, а обсуждаемые металлкислородные комплексы легко превращают перечисленные субстраты в анионные лиганды. Поскольку последние, как правило, прочнее связаны с металлом, чем молекула кислорода, то реакция останавливается на этой стадии и никакого катализа не наблюдается.

Некаталитическую активацию молекулы кислорода на железном комплексе наблюдали для случая димерного аниона $[Fe_2(S_2C_2\{CF_3\}_2)_4]^{2-}$, который реагирует в растворе с трифенилфосфином в присутствии молекулярного кислорода с образованием мономерного аниона, содержащего фосфиноксидный лиганд. Комплексный анион (в виде аммониевой соли) $[(C_6H_5)_3POFe(S_2C_2\{CF_3\}_2)_2]^-$ был выделен и охарактеризован рентгеноструктурным анализом [58].

С кислородным комплексом Co(II)-3(methoxysalen) в растворе

$IrX(CO)(PR_3)_2(O_2) \xrightarrow{SO_2} IrX(CO)(PR_3)_2(O_2SO_2)$

$IrX(CO)(PR_3)_2(O_2) \xrightarrow{N_2O_4} IrX(CO)(PR_3)_2(O\text{–}NO_2)_2$

$(R_3P)_2Pt(O_2) \xrightarrow{CO} (R_3P)_2Pt(O_2C{=}O)$

$(R_3P)_2Pt(O_2) \xrightarrow{SO_2} (R_3P)_2Pt(O_2SO_2)$

$(R_3P)_2Pt(O_2) \xrightarrow{NO} (R_3P)_2Pt(O\text{–}NO)_2$

$(R_3P)_2Pt(O_2) \xrightarrow{N_2O_4} (R_3P)_2Pt(O\text{–}NO_2)_2$

трет-BuNC, *трет*-BuNC–Ni(O₂) $\xrightarrow{SO_2}$ (*трет*-BuNC)₂Ni(O_2SO_2)

R – C_6H_5

Рис. 11.14. Окисление SO_2, CO, NO и N_2O_4 до стабильных анионных лигандов.

пиридина проводили реакцию стехиометрического восстановления координированного кислорода под действием органических восстанавливающих агентов, которые не способны взаимодействовать со свободным кислородом (диоксибензол, аскорбиновая кислота или тиолы) [59]. Образующееся при этом соединение кобальта было выделено в виде Co(III)акво-комплекса, а органические продукты не идентифицировались. Сделан вывод, что комбинированное действие Co(II) и органического восстанавливающего агента способ-

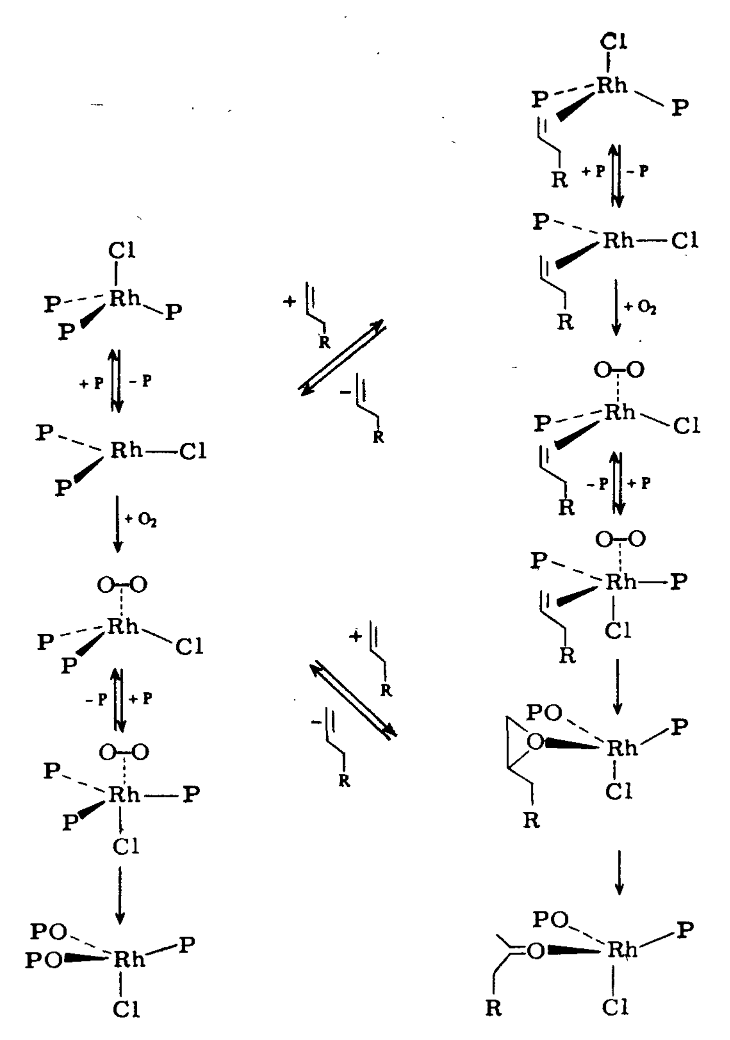


Рис. 11.15. Катализируемое родием(I) окисление гексена-1 до гексанона-2 Фенильные группы при фосфине и оксиде фосфина опущены; R — $н$-C_3H_7[60].

но превратить одноэлектронный перенос в более выгодное двухэлектронное восстановление, причем Co(II) и органический компонент предоставляют по одному электрону (разд. 11.1 и [1]). Чтобы окисление субстратов по такому механизму стало каталитическим (по отношению к иону металла), Co(III)-частицы должны быть восстановлены. Полагают, что аналогичные процессы могут проходить и при активации молекулярного кислорода, например, фер-

ментом цитохромоксидазой, который, как известно, содержит железо, а вторым восстанавливающим агентом могут служить функциональные группы цистеина или тирозина (оба эти аминокислотных остатка имеются в белковой части фермента).

Первым примером окисления алкена в мягких условиях молекулярным кислородом, координированным переходным металлом, оказалась реакция окисления гексена-1 и до гексанона-2, промотируемая Rh(I) [60, 61]. Свободнорадикальный характер реакции полностью исключается. Несмотря на то что выход гексанона-2 и невелик (~20—30%, считая по металлу*), эта реакция весьма интересна. Если вводить в бензольный раствор $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ кислород при комнатной температуре, то два (из трех) фосфиновых лиганда окисляются до оксида фосфина (рис. 11.15, левая колонка). В присутствии алкена, по-видимому, имеет место конкуренция с фосфином за координационное место, и вместо одного из фосфиновых лигандов окисляется алкен. Удивительно, что в данной системе роль акцептора одного из атомов кислорода играет фосфин.

11.4.2. Каталитические реакции

Трифенилфосфин можно каталитически окислить до оксида трифенилфосфина в присутствии комплексов переходных металлов, координированных с O_2. Так, Вилке и сотр. [62] нашли, что ML_4, где $M = Ni(0_2)$, Pd(0), Pt(0) и $L = P(C_6H_5)_3$, в бензоле или толуоле легко взаимодействуют с молекулярным кислородом и образуют комплексы типа ML_2O_2. При повышенных температурах (для $M = Pd$, Pt при $> 90°C$, а для $M = Ni$ уже при $> -35°C$) оксигенированный комплекс разлагается до металла и двух молекул оксида фосфина. В присутствии избытка фосфина можно регенерировать исходный комплекс, т. е. процесс становится каталитическим. Для $M = Ni(0)$ примерно 50 молей фосфина окисляется на 1 моль никелевого комплекса, а для $M = Pd(0)$ выход оксида фосфина достигает 500 молей и более.

Гальперн и сотр. [63] исследовали механизм этой реакции. Бензольный раствор PtL_4 обнаруживает сильное поглощение в области 400—560 нм. Те же полосы поглощения и той же интенсивности наблюдаются при замещении одного лиганда этиленом (при той же концентрации платины). Было сделано заключение, что главной частицей в обоих случаях является PtL_3. Поэтому первой стадией каталитического окисления фосфина в присутствии $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$ можно считать диссоциацию одного лиганда по уравнению.

$$PtL_4 \rightarrow PtL_3 + L \qquad (11.9)$$

* Недавно был получен выход 30% [60б].

Затем исследовали двухкомпонентные реакции, в которых LO = $= (C_6H_5)_3PO$:

$$PtL_3 + O_2 \xrightarrow{k_1} PtL_2O_2 + L \tag{11.10}$$

$$PtL_2O_2 + L \xrightarrow{k_2} PtL_3O_2 \xrightarrow[\text{быстро}]{2L} PtL_3 + 2LO \tag{11.11}$$

Каждую реакцию исследовали спектрофотометрически, контролируя концентрацию PtL_3 в области поглощения, указанной выше. Реакцию (11.10) исследовали в условиях минимального наложения реакции (11.11) при $[O_2] \ll [Pt]$; кинетические измерения [реакция (11.11)] проводили при добавлении большого избытка L в бензольный раствор PtL_2O_2. Были получены следующие уравнения скоростей реакций:

$$-d[PtL_3]/dt = k_1[PtL_3][O_2] \tag{11.12}$$

$$+d[PtL_3]/dt = k_2[PtL_2O_2][L] \tag{11.13}$$

где $k_1 = 2{,}6$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ и $k_2 = 0{,}15$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 25°C.

Далее механизм был исследован в условиях, когда обе реакции проходят одновременно, т. е. при большом избытке L и постоянном давлении кислорода. Тогда скорость потребления кислорода

$$-d[O_2]/dt = k_1[PtL_3][O_2] \tag{11.14}$$

Приняв условие стационарности для PtL_3, получаем

$$d[PtL_3]/dt = k_1[PtL_3][O_2] - k_2[PtL_2O_2][L] = 0 \tag{11.15}$$

При сохранении соотношения

$$[PtL_3] + [PtL_2O_2] = [Pt]_{total} \tag{11.16}$$

получим уравнение скорости реакции поглощения кислорода

$$-d[O_2]/dt = \frac{k_1k_2[Pt]_{total}[L][O_2]}{k_1[O_2] + k_2[L]} \tag{11.17}$$

Полное совпадение измеренной скорости поглощения кислорода и вычисленной по уравнению (11.17) со значениями констант скорости, приведенными выше, подтверждает правильность выбора последовательности реакций (11.10) и (11.11). Все же о детальном механизме отдельных стадий реакции, особенно о превращении фосфина в его оксид при металле, трудно судить по приведенным кинетическим данным. Гальперн и сотрудники объясняют эту реакцию в терминах «диссоциативного внедрения» следующим образом:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3P \\ (C_6H_5)_3P\end{matrix}\!\!>\!Pt{-}{-}{-}{-}\begin{matrix}O\\ \| \\ O\end{matrix} \xrightarrow{P(C_6H_5)_3} (C_6H_5)_3P{-}Pt\begin{matrix}P(C_6H_5)_3 \\ \vdots O \\ \vdots O \\ P(C_6H_5)_3\end{matrix} \longrightarrow$$

$$(C_6H_5)_3P{-}Pt\begin{matrix}OP(C_6H_5)_3 \\ OP(C_6H_5)_3\end{matrix} \xrightarrow[\text{быстро}]{2\,(C_6H_5)_3P} ((C_6H_5)_3P)_3Pt + 2(C_6H_5)_3PO$$

Известны и другие комплексы, способные каталитически окислять трифенилфосфин до его оксида; это, например, $Ru(O_2)NCS(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ [64], для которого предложен аналогичный механизм «диссоциативного внедрения кислорода». Кроме того, известен комплекс $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$ [65], сравнительно активный: он превращает 10 молей $P(C_6H_5)_3$ в $O{=}P(C_6H_5)_3$ на 1 моль рутениевого комплекса за 15 мин при 20°C; известен также комплекс Васки $IrX(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ [66]*, который, однако, активен только при повышенной температуре 110°C (4—5 цикла за 9 ч).

Интересный случай одновременного каталитического (хотя и медленного) превращения фосфина в его оксид и CO в CO_2 приведен в работе [68] при использовании $RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ (100°C и небольшое давление CO и O_2). Каталитическое окисление *трет*-бутилизоцианида до соответствующего изоцианата наблюдали при комнатной температуре в присутствии комплекса $[(CH_3)_3CNC]_2NiO_2$ [69].

Были найдены также и реакции, протекающие с участием биядерных комплексов металл — кислород, а именно $X_2(RNH_2)_3Co{-}O{-}O{-}Co(RNH_2)_3X_2$, где X — органический анион, например ацетат, и R — органический остаток, например пропил [70]. Такие комплексы получаются при растворении органической соли кобальта в амине и продувании в полученный раствор кислорода. Эти комплексы диамагнитны; они удерживают кислород необратимо, хорошо растворимы в спиртах и диметилформамиде. Термическое разложение сухих комплексов приводит к гомолитическому расщеплению O—O-связи и к последующей радикальной реакции с амином—лигандом. Если R — пропил, то главным продуктом реакции будет аллиламин и дипропиламин. Полагают, что первичный радикал, образующийся при расщеплении O—O-связи,

* Известно также и каталитическое окисление при 110°C стирола до бензальдегида на комплексах Васки [66]. Установлена свободнорадикальная сополимеризация стирола и кислорода; сополимер разлагается при повышенной температуре на бензальдегид и формальдегид [67].

вызывает дегидрирование пропильных групп. В образующихся аллильных группах обнаружены слабые С—N-(361 кДж·моль$^{-1}$) и С—Н- (345 кДж·моль$^{-1}$[71]) связи; радикальное расщепление этих связей приводит к алкилированию первичного амина. (Напомним, что приведенные реакции протекают не по цепному радикальному механизму.) После термического расщепления весь кобальт находится в виде парамагнитного моноядерного Co(II)-комплекса. Он легко растворяется в свежей порции амина и вновь поглощает кислород примерно с той же скоростью, что и при первом поглощении. Термолиз приводит к образованию тех же исходных продуктов, и реакция эта каталитическая.

Полученный электрохимически двухзарядный анион тетрасульфоната фталоцианин-кобальта катализирует окисление триметилгидрохинона до триметилбензохинона (в присутствии молекулярного кислорода) с хорошим выходом [72].

И наконец, окисление предельных углеводородов, а также и толуола до соответствующих спиртов было проведено при 20°С на каталитической системе, состоящей из $FeCl_2$ и ацетона, в присутствии гидразобензола и бензойной кислоты [73]. Кислород (1 атм) используется для одновременного превращения гидразобензола в азобензол и воду и углеводорода в соответствующий спирт:

$$C_6H_5\text{-NH-NH-}C_6H_5 + RH + O_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-N=N-}C_6H_5 + ROH + H_2O \qquad (11.18)$$

К сожалению, степень превращения гидразобензола значительно выше, чем RH. Так, из циклогексана был получен циклогексанол, из метилбутана—метилбутанол, а из толуола — смесь бензилового спирта и метилфенолов. Реакция проходит медленно (примерно 3 цикла за 3 ч). Замечательно то, что субстраты, неспособные к образованию координационной связи с переходным металлом (циклогексан, метилбутан), все же активируются для реакции с кислородом. Полагают, что кислород сам активируется путем образования комплекса $[Fe(III)O_2]^-$; свободнорадикальный процесс исключается полностью, поскольку добавление ингибиторов радикальных реакций не оказывает влияния.

Приведенные реакции напоминают определенный тип металлоферментного катализа. Наиболее распространенной реакцией алканов в биологических системах является превращение их в спирты под действием молекулярного кислорода. Предполагают, что процесс идет путем взаимодействия O_2 и восстанавливающего агента AH_2 с ферментом и что при этом образуются очень активные частицы кислорода, которые и взаимодействуют затем с молекулой алкана. Общую схему реакции можно представить в следующем виде [ср. уравнение (11.18)]:

$$RH + O_2 + AH_2 \rightarrow ROH + A + H_2O$$

В данной катализируемой ферментом реакции не наблюдается никакого образования пероксидов в качестве промежуточных продуктов [74]. Трудность моделирования такого биопроцесса при помощи синтетических каталитических систем заключается частично в том, что восстанавливающий агент (в приведенном выше примере это гидразобензол) сам конкурирует с алканом за активированный кислород, превращая его в воду. В ферментативных процессах такая конкуренция просто невозможна из-за строгих пространственных ограничений, накладываемых и на субстрат, и на восстанавливающий агент. В рассматриваемой же реакции необходима также и непрерывная регенерация восстанавливающего агента (азобензола в гидразобензол), например, электролитически или под действием водорода.

Сам характер связывания кислорода с металлом в каталитически активном (равно как и в некаталитическом, но реакционноспособном) кислородном комплексе установлен лишь для немногих систем, например для кислородного аддукта комплекса Васки (рис. 11.13) или платинового комплекса $Pt(O_2)[P(C_6H_5)_3]_2$ [75]; связывание кислорода оказалось боковым, как и для молекулы алкена. Факторы, контролирующие характер связывания кислорода, изучены пока недостаточно. Полагают, что таким фактором может быть соответствие энергий *d*-орбиталей металла и подходящих орбиталей молекулы кислорода. В случае Co(II) и Fe(II) это соответствие может быть более благоприятным для орбиталей неподеленных пар O_2 (рис. 11.5), а для Ir(I), Pt(0) и т. п. более подходит связывающая π-орбиталь молекулы кислорода. Но возможно, что для данного конкретного комплекса разница в энергии между двумя типами связывания так невелика, что уже окружение металла начинает диктовать, какой из типов связывания может реализоваться. Степень изгиба в концевых комплексах была отнесена недавно к числу важных факторов при σ- и π-связывании; это было сделано на основании качественной МО-модели [75]. Остается только исследовать, какой именно тип связывания наиболее подходит для каждой конкретной реакции.

В заключение можно сказать, что хотя область каталитических реакций координированного кислорода с координированными субстратами еще и не очень обширна, все же и сегодняшние сведения позволяют ожидать, что активированный переходным металлом молекулярный кислород в недалеком будущем станет доступным как для исследовательских работ, так и для использования в промышленных селективных реакциях окисления разнообразных субстратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fallab S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, 496 (1967).
2. *Collman J. P.*, Accounts Chem. Res., **1**, 136 (1958).
3. *Hoffman B. M.*, *Petering D. H.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **67**, 637 (1970).
4. *Hsu G. S.*, *Spilburg C. A.*, Bull. C., Hoffman B. H., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **69**, 2122 (1972).
5. *Bayer E.*, *Schretzmann P.*, Struct. Bonding, **2**, 181 (1967).
6. *Sykes A. G.*, *Weil J. A.*, Progr. Inorg. Chem., **13**, 1 (1970).
7. *Wilkins R. G.*, Advan. Chem. Ser. **100**, 111 (1971).
8. *Choy V. J.*, *O'Connor C. J.*, Coord. Chem. Rev., **9**, 145 (1972).
9. *Valentine J. S.*, Chem. Rev. **73**, 235 (1973).
10. *Henrici-Olive G.*, *Olive S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **13**, 29 (1974).
11. *Martell A. E.*, *Calvin M.*, Chemistry of Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, New York, 1953.
12. *Calvin M.*, *Bailes R. H.*, *Wilmarth W. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2254 (1946).
13. *Diehl H.*, Iowa State Coll. J. Sci., **22**, 271 (1946).
14. *Floriani C.*, *Calderazzo F.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 946.
15. *Busetto C.*, *Neri C.*, *Palladino N.*, *Perrotti E.*, Inorg. Chim. Acta, **5**, 129(1971).
16. *Diemente D.*, *Hoffmann B. M.*, *Basolo F.*, Chem. Commun., **1970**, 467.
17. *Calligaris M.*, *Nardin G.*, *Randaccio L.*, Chem. Commun., **1969**, 763.
18. *Crumbliss A. L.*, *Basolo F.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 55 (1970).
19. *Rodley G. A.*, *Robinson W. T.*, Nature, **235**, 438 (1972).
20. *Simplicio J.*, *Wilkins R. G.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 6092 (1970).
21. *Watters K. L.*, *Wilkins R. G.*, Inorg. Chem., **13**, 752 (1974).
22. *Vaska L.*, Sci., **140**, 809 (1963).
23. *Miller F.*, *Wilkins R. G.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 2687 (1970).
24. *Miller F.*, *Simplicio J.*, *Wilkins R. G.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1962 (1969).
25. *Bayston J. H.*, *Looney F. D.*, *Winfield M. E.*, Aust. J. Chem., **16**, 557 (1963).
26. *White D. A.*, *Solodar A. J.*, *Baizer M. M.*, Inorg. Chem., **11**, 2160 (1972).
27. а) *Collman J. P.*, *Gagne R. R.*, *Reed C. A.*, *Halbert T. R.*, *Lang G.*, *Robinson W. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1427 (1975); б) *Collman J. P.*, *Brauman J. I.*, *Suslick K. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 7185 (1975).; в) *Collman J. P.*, *Gagne R. R.*, *Gray H. B.*, *Hare J. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 6523 (1974).
28. *Baldwin J. E.*, *Huff J.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 5757 (1973).
29. *Griffith J. S.*, Proc. Roy. Soc., **A235**, 23 (1956).
30. *Hoffmann B. M.*, *Diemente D. L.*, *Basolo F.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 61 (1970); *Hoffmann B. M.*, *Szymansky T.*, *Basolo F.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 673 (1975).
31. *von Zelewsky A.*, *Fierz H.*, Helv. Chim. Acta, **56**, 977 (1973).
32. *Migita K.*, *Iwaizumi M.*, *Isobe T.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 4228 (1975).
33. *Fantucci P.*, *Valenti V.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 3832 (1976).
34. *Ochiai E. I.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 489.
35. *Ellis J.*, *Pratt J. M.*, *Green M.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 781.
36. *Burness J. H.*, *Dillard J. G.*, *Taylor L. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 6080 (1975).
37. *Melamud E.*, *Silver B. L.*, *Dori Z.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 4689 (1974).
38. *Getz D.*, *Melamud E.*, *Silver B. L.*, *Dori Z.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3846 (1975).
39. *Brown L. D.*, *Raymond K. N.*, Inorg. Chem., **14**, 2595 (1975).
40. *Abrahams S. C.*, Quart, Rev., **10** (1956).
41. *Busing W. R.*, *Levy H. A.*, J. Chem. Phys., **46**, 3054 (1965).
42. *Fronczek F.*, *Schaefer W. P.*, *Marsh R. E.*, Acta Crystallogr., **B 30**, 117 (1974).
43. *Vannerberg N. G.*, *Brosset G.*, Acta Crystallogr., **16**, 247 (1963).
44. *La Placa S. J.*, *Ibers J. A.*, Sci., **145**, 920 (1964); J. Amer. Chem. Soc., **87**, 2581 (1965).

45. *McGinnety J. A., Payne N. C., Ibers J. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6301 (1969).
46. *Walker F. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1154 (1973).
47. *Stynes D. V., Stynes H. C., James B. R., Ibers J. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1796 (1973).
48. *Tauzher G., Amiconi G., Antonini E., Brunori M., Costa G.*, Nature (NB), **241**, 222 (1973).
49. *Carter M. J., Rillema D. P., Basolo F.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 392 (1974).
50. *Weschler Ch. J., Anderson D. L., Basolo F.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 6707 (1975).
51. а) *Ebsworth E. A. V., Weil J. A.*, J. Phys. Chem., **63**, 1890 (1959); б) *Weil J. A., Kinnaird J. K.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **5**, 251 (1969).
52. *Vaska L., Chen L. S.*, Chem. Commun., **1971**, 1080.
53. *Dedieu A., Rohmer M.-M., Benard M., Veillard A.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 3717 (1976).
54. *Stern E. W.*, Chem. Commun., **1970**, 736.
55. *Horn R. W., Weissberger E., Collman J. P.*, Inorg. Chem., 9, 2367 (1970).
56. *Collman J. P., Kubota M., Hosking J.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4809 (1967).
57. *Otsuka S., Nakamura A., Tatsuno Y., Miki M.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 3761 (1972).
58. *Epstein E. F., Bernal I., Balch A. L.*, Chem. Commun., **1970**, 136.
59. *Abel E. W., Pratt J. M., Whelan R., Wilkinson P. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7119 (1974).
60. а) *Dudley C., Read G.*, Tetrahedron Lett., **52**, 5273 (1972); б) *Read G.*, private communication.
61. *Dudley C. W., Read G., Walker P. J. C.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974**, 1927.
62. *Wilke G., Schott H., Heimbach P.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, 92 (1967).
63. *Birk J. P., Halpern J., Pickard A. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4491 (1968); *Halpern J., Pickard A. L.*, Inorg. Chem., **9**, 2798 (1970).
64. *Graham B. W., Laing K. R., O'Connor C. J., Roper W. R.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1972**, 1237.
65. *Cenini S., Fusi A., Capparella G.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 127 (1972).
66. *Takao K., Fujiwara Y., Imanaka T., Teranishi S.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1153 (1970).
67. *Henrici-Olive G., Olive S.*, Macromol. Chem., **24**, 64 (1957).
68. *Kiji J., Furukawa J.*, Chem. Commun., **1970**, 977.
69. *Otsuka S., Nakamura A., Tatsuno Y.*, Chem. Commun., **1967**, 836.
70. *Henrici-Olive G., Olive S.*, J. Organometal Chem., **52**, C 49 (1973).
71. *Egger K. W., Cocks A. T.*, Helv. Chim. Acta, **56**, 1537 (1973).
72. *Meshitsuka S., Ichikawa M., Tamaru K.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 360.
73. *Mimoun H., Seree de Roch I.*, Tetrahedron, **31**, 777 (1975).
74. *Parshall G. W., Green M. L. H.*, Hydrocarbon Activation, in: Basolo F., Burwell R. L., (Edits.), Catalysis, Progress in Research, Plenum Press, New York, 1972.
75. *Kashiwagi T., Yasuoka N., Kasai N., Kakudo M., Takahashi S., Hagihara N.*, Chem. Commun., **1969**, 743.
76. *Wayland B. B., Minkiewicz J. V., Abd-Elmageed M. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 2795 (1974).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

77. *Basolo F., Hoffmann B. M., Ibers J. A.*, Synthetic Oxygen Carriers of Biological Interest, Accounts of Chem. Res., **8**, 384 (1975).
78. *McLendon G., Martell A. E.*, Inorganic Oxygen Carriers as Models for Biological Systems, Coordin. Chem. Rev., **19**, 1 (1976).

12. Активация молекулярного азота

12.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Молекулу азота долго считали инертной; при нормальных условиях азот настолько нереакционноспособен, что Лавуазье назвал его «азотом» — безжизненным; он не горит, подобно водороду, и не поддерживает горения, подобно кислороду. Немецкое название «stickstoff» говорит о том, что не только пламя, но и сама жизнь будет задушена (erstickt) в атмосфере чистого азота. Английское слово «nitrogen», наоборот, происходит от греческого νιτρον (нитрон) и γενναω (давать) и дано по нитрату калия, который образуется в виде игл или белого порошка на поверхности влажных засоленных почв. Таким образом, английское название указывает, что азот, будучи освобожденным из двухатомной молекулы с тройной связью, становится пригодным для образования важных соединений.

Химически связанный азот играет важнейшую роль в метаболизме растительного и животного мира, однако в земной коре содержатся небольшие количества азота в связанной форме, преимущественно в виде аммониевых солей (нитритов и нитратов). Поэтому человек вынужден удобрять почву азотсодержащими соединениями. Источником колоссальных количеств азота является земная атмосфера.

Для преодоления инертности молекулы азота и превращения его в аммиак требуется температура порядка 300—600°С и давление N_2 в несколько сот атмосфер (процесс Габера—Боша). Однако превращение атмосферного азота в азотистые соединения происходит в огромных масштабах в живой природе. Микроорганизмы почвы легко превращают атмосферный азот в аммиак, который непосредственно или в результате кругооборота используется для синтеза растительных белков. Такая фиксация азота в природе значительно важнее для растительного мира земли, чем искусственное удобрение почвы соединениями азота. Изучение механизма фиксации и восстановления азота микроорганизмами—одна из наиболее актуальных проблем современной химии. Биохимики стараются постичь секреты природы путем экстракции ассимилирующих азот ферментов (нитрогеназ) из биологической клетки и исследования их. Именно биохимикам удалось установить, что переходные металлы, в частности железо и молибден, всегда

присутствуют в природных системах и, по-видимому, участвуют непосредственно в процессе фиксации и восстановления азота. В течение последнего десятилетия химики стараются имитировать *in vitro* фиксацию азота при помощи полученных ими комплексов переходных металлов. Исследованиями подобного рода движет не только желание понять биологический цикл, но и использовать полученные сведения для создания промышленных каталитических процессов получения (в мягких условиях) высокоценных азотсодержащих органических соединений. К настоящему времени в данной области уже имеются значительные достижения (разд. 12.4). Но даже если серьезные успехи и не будут достигнуты в промышленном масштабе в течение еще многих лет, все же сам факт фиксации азота комплексами переходных металлов открывает интереснейшую область координационной химии.

12.2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИНЕРТНОСТЬ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА КАК СЛЕДСТВИЕ ЕЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ

Описание молекулярных орбиталей молекулы азота было дано в разд. 6.2.1 (рис. 6.5 и 6.6). Инертность этой молекулы определяется наличием трех низколежащих заселенных связывающих орбиталей и большой разницей в энергии между HOMO и LUMO. Энергетический уровень HOMO ($3\sigma_g$) указывает, что энергия ионизации азота очень велика (15,6 эВ) и приближается к энергии ионизации аргона (15,75 эВ). Это значит, что необходимы примерно 1500 кДж·моль$^{-1}$, чтобы удалить один из последних прочно связанных электронов из молекулы в ее основном состоянии. Соответствующие значения для таких сравнимых молекул, как ацетилен или моноксид углерода (последний изоэлектронен молекуле азота), существенно ниже: примерно 1130 и 1360 кДж·моль$^{-1}$ соответственно. LUMO ($1\pi_g$) находится на 8,3 эВ выше HOMO и, следовательно, так высоко, что доступна только для электронов щелочных или других сильно электроположительных металлов. Электронное сродство, определяемое как энергия, освобождающаяся при присоединении электрона нейтральной газообразной молекулой в ее самом низком энергетическом состоянии, обычно вычисляют по циклу Борна — Габера. Согласно последним данным [1], оно составляет —352 кДж·моль$^{-1}$, т. е. довольно высокую отрицательную величину. Этот факт и большое значение энергии ионизации указывают, что протекание реакций с полным переносом электрона от молекулы азота к молекуле акцептора или от донора к молекуле азота сильно затруднено.

Более того, наиболее распространенные органические субстраты имеют HOMO, лежащие между —15,6 и —7,3 эВ, где у молекулы азота нет орбитали (этилен —10,5 эВ, бутадиен —9,07 эВ,

ацетилен —11,41 эВ). Следовательно, и с точки зрения критериев связывания по теории МО (разд. 6.1.1) эффективное взаимодействие орбиталей молекулы азота с орбиталями указанных субстратов тоже недостижимо.

Энергия диссоциации молекулы азота тоже чрезвычайно велика [2]:

$$N_2\ (г.) \rightleftarrows 2N\ (г.) \qquad \Delta H = 945\ кДж \cdot моль^{-1}$$
$$K_{25°C} = 10^{-120}$$

При обычном давлении заметной диссоциации не происходит даже при 3000°С, и теплоту диссоциации определяли по данным спектроскопии.

В табл. 12.1 приведены энергии связей (простой, двойной и

Таблица 12.1

Энергии связи (кДж·моль$^{-1}$)

C—C	N—N	O—O	F—F
347	159	138	155
C=C	N=N	O=O	
611	419	498	
C≡C	N≡N		
812	946		

тройной) между двумя атомами азота в сравнении с энергиями связей соседних элементов периодической таблицы. За исключением чрезвычайно прочной тройной N≡N-связи, связи N=N и N—N значительно слабее по сравнению с соответствующими C=C- и C—C-связями. Существенное уменьшение энергии связи при переходе от C—C к N—N интерпретируют как следствие наличия неподеленных пар электронов [3, 4]. Энергии связей N—N и N=N низки из-за большой энергии отталкивания неподеленных пар электронов; то же справедливо и для O—O - и F—F-связей.

Рассмотрим, как же объясняется необычная стабильность N≡N-связи. Полинг [3] дает несколько интуитивное описание, основанное на различии в *s*-характере орбиталей молекул азота, имеющих неподеленные пары электронов (примерно 75% *s*-характера), и орбиталей простых связей водорода с атомами углерода, связанными тройной связью (ацетилен, 25% *s*-характера C—H-связей). Эти орбитали имеют довольно выраженные лепестки электронной плотности, направленные под углом 180°С от простых связей в направлении к C≡C-связи (рис. 12.1, *б*). В результате их перекрывания появляется отталкивание, понижающее энергию тройной связи углерод—углерод. Наоборот, орбитали с 75% *s*-характера, имеют

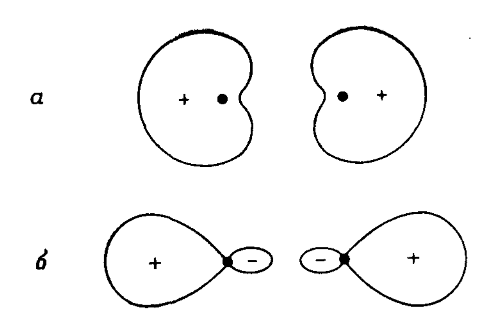


Рис. 12.1. Граничные поверхности орбиталей неподеленных пар молекулы азота (*а* — ~75% *s*-характера) и углеродных орбиталей, образующих С—Н-связи в ацетилене (*б* — ~25% *s*-характера) [3].

очень небольшое отталкивание в направлении на 180° от их максимума. На рис. 12.1, *а* приведены орбитали, занятые неподеленными парами электронов молекулы азота; имеется небольшое отталкивание между неподеленными парами.

12.3. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ АЗОТОМ

12.3.1. Получение комплексов

Вплоть до 1965 г. поразительным явлением в неорганической химии было то положение, что уже к этому времени стали известны многочисленные комплексы моноксида углерода с переходными металлами в низшем валентном состоянии, а изоэлектронная моноксиду углерода молекула азота казалась совершенно инертной. Открытие Алленом и Зеноффом [5] первого комплексного соединения азота $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ при попытке получить $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ взаимодействием гидразина с $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ в воде показало, что молекула азота способна становиться лигандом в комплексе переходного металла. В этом случае азот получали *in situ* путем диспропорционирования гидразина с образованием аммиака. Однако вскоре после этого Шилов и сотр. [6] показали, что свободный молекулярный азот может входить в качестве лиганда в комплексы Ru(II). Надежда получить сведения об ассимиляции азота природными системами, исследуя этот новый класс, стимулировала огромный интерес к соединениям такого типа.

Позже было предложено несколько методов для получения комплексов с молекулярным азотом. В обзоре Зельмана [38] описано примерно 50 таких соединений; часть их приведена в табл. 12.2. Некоторые из них — моноядерные комплексы; по данным рентгеноструктурного анализа, молекула азота в них связана с металлом так, что образуется почти линейная *М*—N—N-группировка. Другие комплексы азота — двухъядерные (или даже трехъядерные) со скелетом типа *М*—N—N—*М*.

Таблица 12.2

Данные для некоторых комплексов азота

(Примеры 11—14 даны для сравнения)

№ п/п	Соединение	Длина связи, Å		Частоты валентных колебаний $\nu_{N\equiv N}$, $см^{-1}$	Литература
		M—N	N≡N		
1	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	2,10	1,12	2114	38
2	$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	1,84	1,12	2028	38
3	$CoH(N_2)(PR_3)_3$	1,81	1,11	2090	38
4	$Mo(N_2)_2$ (*diphos*)$_2$	2,01	1,10	2040	38
5	$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$	1,93	1,124	2100 (Раман)	38
6	$(PR_3)_2NiN_2Ni(PR_3)_2$	1,79	1,12	—	38
7	$[\{\eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5\}_2Ti]_2N_2$	2,02	1,16	—	7
8	$[\{\eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5\}_2Zr(N_2)]_2N_2$:				
	мостиковый	2,08	1,18	—	8
	концевой	2,19	1,11	2040	
9	$MoCl_4[(N_2)ReCl(PR_3)_4]_2$	1,75 (Re—N) 1,99 (Mo—N)	1,28	~1800	9
10	$[(C_6H_5Li)_6Ni_2N_2\{(C_2H_5)_2O\}_2]_2$	—	1,35		10
11	$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	2,14			11а
12	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	2,11			11б
13	$ReCl_3(NCH_3)(PR_3)_2$	1,685			11а
14	N≡N	—	1,0976	2331 (Раман)	11а

Один из наиболее удобных методов получения комплексов такого типа — это замещение лабильного лиганда молекулой азота. В некоторых случаях реакция проходит в довольно мягких условиях и обратима [12]:

$$CoH_3[P(C_6H_5)_3]_3 + N_2 \xrightleftharpoons{C_2H_5OH} CoH(N_2)[P(C_6H_5)_3]_3 + H_2 \qquad (12.1)$$

Даже воду [13] и этилен [14] можно заместить на молекулу азота:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2 \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + H_2O \qquad (12.2)$$

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} \rightarrow$$

$$\rightarrow [(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+} + H_2O \quad (12.3)$$

$$[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4 + P(C_6H_{11})_3 \xrightarrow[-C_2H_4]{100°C} [(C_6H_{11})_3P]_3Ni \quad (12.4)$$

$$\xrightarrow[N_2]{25°C} \frac{1}{2} \{[(C_6H_{11})_3P]_2Ni\}_2N_2 + P(C_6H_{11})_3$$

Часто комплексы с азотом получают, обрабатывая соединение переходного металла молекулярным азотом в сильно восстановительных условиях в присутствии *трет*- или ди-*трет*-фосфина [15, 39].

$$MoCl_4[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_2 + N_2 \xrightarrow[\text{толуол}]{Na/Hg} Mo(N_2)[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_4 \quad (12.5)$$

$$MoCl_4(\text{ТГФ})_3 + N_2 + \text{diphos} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{C_2H_5MgBr} Mo(N_2)_2(\text{diphos})_2, \quad (12.6)$$

где diphos — $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$.

12.3.2. Связывание между металлом и молекулярным азотом

За исключением единственного случая (комплекс № 10 в табл. 12.2 и его аналоги), который будет обсужден в разд. 12.3.4, все выделенные комплексы азота имеют молекулу N_2, связанную либо с одним, либо с двумя металлическими центрами:

$$M \ldots N{\equiv}N \qquad M \ldots N{\equiv}N \ldots M$$

Строение таких молекул всегда близко к линейному, углы M—N—N-связи составляют от 171,8 до 179° [38]. По-видимому, связывание между металлом и азотом можно сравнить со связью с моноксидом углерода, а следовательно, и описать при помощи двойной связи (рис. 6.13). Заполненная σ-орбиталь молекулы азота (одна из неподеленных пар электронов) взаимодействует с вакантной $d\sigma$-орбиталью металла (d_{z^2} или $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом комплексе типа $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$). Кроме того, имеется и обратное донорное взаимодействие заполненной $d\pi$-орбитали металла и одной из вакантных антисвязывающих $1\pi_g$-орбиталей молекулы азота (рис. 12.2).

Сравнение длины связи Ru—N_2 для комплексов № 1 и 5 (табл. 12.2) с длиной простой связи Ru—N для комплекса № 11 показывает, что определенная степень двоесвязанности действительно имеется в связи M—N_2; то же можно сказать и о комплексе № 3 по сравнению с комплексом № 12. Длина двойной связи металл—азот обычно составляет примерно 1,70 Å [11в]; такое значение обнаружено для связи Re=N в комплексе № 13. В комплексе № 9, приведенном на рис. 12.3, длина связи Re—N действительно близка к значению длины двойной связи.

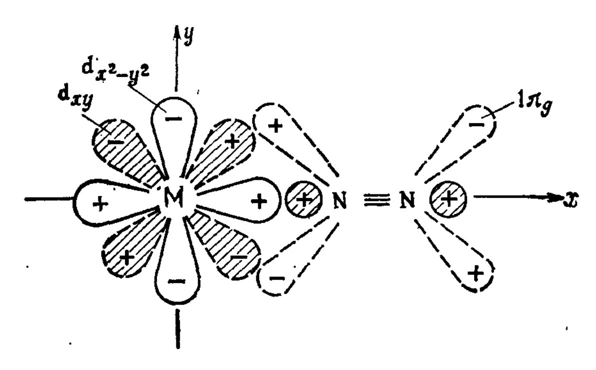


Рис. 12.2. Подобие двойной связи, возникающее при взаимодействии металла и молекулы азота.
Заполненные орбитали опущены.

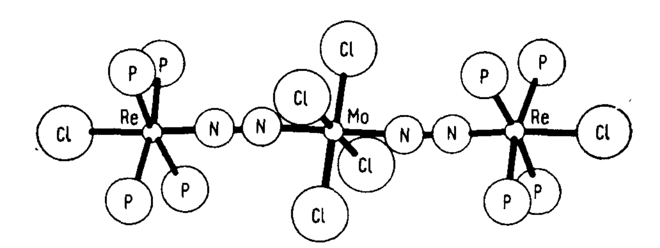


Рис. 12.3. Молекулярная структура *транс*-$[MoCl_4\{(N_2)ReCl(PR_3)_4\}_2]$. PR_3 — $P(CH_3)_2(C_6H_5)$ [9].

Наличие упомянутого выше обратного донорного взаимодействия означает, что электронная плотность по π-связи переходит на антисвязывающую орбиталь азота $1\pi_g$. Это ослабляет связывание между двумя атомами азота (рис. 12.2). Из табл. 12.2 следует, что N—N-связь в приведенных комплексах в действительности длиннее, чем в свободной молекуле азота. В большинстве случаев это ослабление связи не очень велико, но в комплексе № 9 (рис. 12.3) отчетливо выраженный характер двойной связи Re—N оказывает существенное влияние на длину связи N—N. Для сравнения можно привести следующие данные: длина двойной связи N=N в азометане равна 1,24 Å, длина простой связи N—N в гидразине равна 1,47 Å [38].

Ослабление N—N-связи в комплексах с азотом выражается также и в понижении частоты N—N-валентных колебаний по сравнению со свободной молекулой азота (табл. 12.2). Для свободного азота, а также и для комплекса № 5 эти колебания можно наблюдать только на рамановских спектрах (по причине симметричного

строения этих соединений), но для моноядерных комплексов сильная полоса поглощения обнаруживается и в инфракрасных спектрах.

Сравнение характера связи азота с металлом (рис. 12.2) и моноксида углерода с металлом (рис. 6.13) сразу же показывает, почему CO значительно более сильный лиганд. Орбиталь неподеленной пары электронов, локализованная на атоме углерода в моноксиде углерода (>50% *p*-характера [16]), значительно больше подходит для образования связи, чем орбитали неподеленных пар на каждом атоме азота в молекуле азота ($\simeq$75% *s*-характера, рис. 12.1). Несимметричность антисвязывающих π-орбиталей моноксида углерода, вызванная полярностью молекулы, тоже дает вклад в способность к связыванию этого лиганда. Как уже было отмечено в разд. 12.2, для молекулы азота связывание еще осложняется большой разницей в энергии между HOMO и LUMO. Поэтому вполне понятно, что число устойчивых комплексов азота значительно меньше по сравнению с сотнями известных карбонильных комплексов переходных металлов.

12.3.3. Связывание в комплексах с мостиковым молекулярным азотом

В соответствии с приведенной картиной образования двойной связи и обратного донорного взаимодействия с антисвязывающими π-орбиталями молекулы азота можно было бы ожидать удвоенного ослабления связей в комплексах типа $M—N_2—M$, но это не всегда так. В комплексе № 5 (табл. 12.2), например, связь N—N только незначительно длиннее, чем в комплексе № 1. С другой стороны, в циркониевом комплексе № 8, в котором имеется и концевое и мостиковое связывание азота в одном и том же соединении (рис. 12.4), удлинение N—N-связи в мостиковой позиции более существенно, чем для концевых азотных лигандов.

Ослабление связи в разнообразных двухъядерных комплексах с мостиковым азотом можно качественно представить в терминах четырехцентровых π-молекулярных орбиталей обоих металлов и мостиковой молекулы азота [38]. Из четырех π-орбиталей (d_{xz}-орбиталь металла *M*, d_{xz}-орбиталь металла *M'* и две p_x-орбитали двух атомов азота) путем линейной комбинации образуются четыре МО. Отметим, что приведенные рассуждения аналогичны рассуждениям при описании образования четырех хюккелевских молекулярных орбиталей бутадиена, описанным в разд. 6.2.3. (рис. 6.10). Четырехцентровые МО приведены на рис. 12.5, причем ось связи дана в направлении *z*. Как и в случае бутадиена, энергия четырех МО возрастает с увеличением числа узловых плоскостей. В дополнение к приведенным орбиталям имеется еще эквивалентный набор четырех МО (d_{yz}-орбиталей металлов и p_y-орбиталей атомов

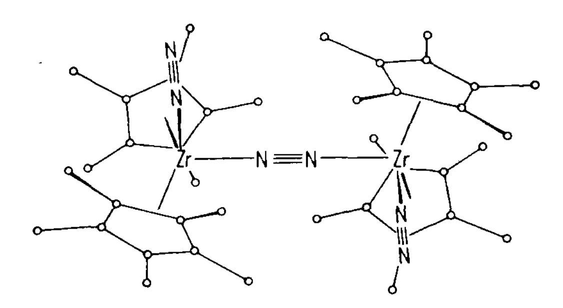


Рис. 12.4. Молекулярная структура $[\{\eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5\}_2Zr(N_2)]_2N_2$ [7].

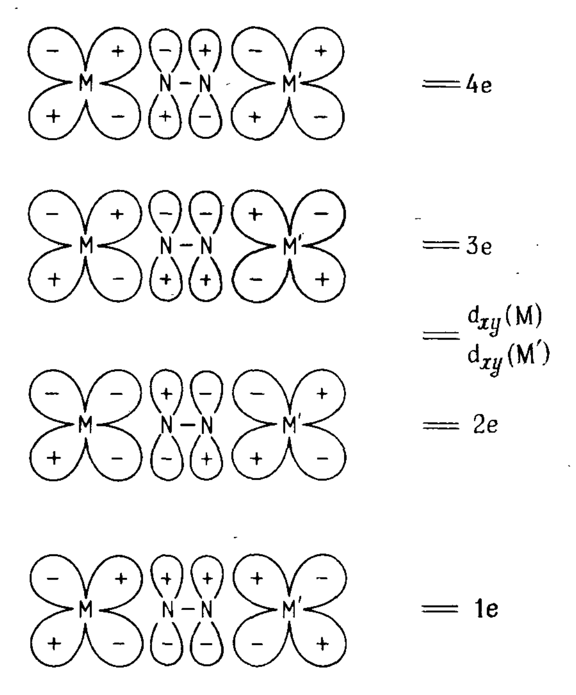


Рис. 12.5. Качественная схема четырехцентровой молекулярной орбитали двухъядерных комплексов азота [38].

азота). Следовательно, энергетические уровни дважды вырождены (*e*-уровни, гл. 4); их обозначают 1*e*, 2*e* и т. д. по мере увеличения энергии. Орбитали d_{xy} обоих металлических центров несвязывающие, они находятся между 2*e*- и 3*e*-уровнями.

По такой схеме орбитали должны заполняться электронами как от молекулы азота (четыре электрона на уровень 1*e*), так и от двух

ионов металла. Очевидно, прочность связи N—N (также и M—N-связи) будет зависеть от заселенности разных e-уровней, а следовательно, от d-электронной конфигурации обоих ионов металла. Уровень $2e$ — антисвязывающий между двумя атомами азота, поэтому электроны на этом уровне будут ослаблять связь N—N и усиливать связь M—N. Электроны на $3e$-уровне, наоборот, будут упрочнять связь N—N и ослаблять связь M—N. Совсем не влияют на связывание электроны несвязывающих d_{xy}-орбиталей металла.

В случае комплекса $[(NH_3)_5Ru—N{\equiv}N—Ru(NH_3)_5]^{4+}$ два иона Ru^{2+} (d^6-конфигурация) вместе поставляют 12 электронов; следовательно, все уровни вплоть до $3e$ заняты. Антисвязывающий характер $2e$-уровня (для N—N) нивелируется связывающим $3e$-уровнем, и общее ослабление связи не слишком отличается от такового в моноядерном комплексе № 1, табл. 12.2. Для циркониевого комплекса № 8 (рис. 12.4) только четыре электрона от двух ионов Zr^{2+} участвуют в заполнении уровня $2e$, но в данном случае антисвязывающий характер этой орбитали (для N—N) в полной мере оказывает свое влияние. Те же доводы можно привести и для трехъядерного $Re—N_2—Mo—N_2—Re$-комплекса № 9 (рис. 12.3), если рассматривать порознь две мостиковые связи при образовании четырехцентровых МО. Шесть электронов иона Re^+ и один из двух электронов иона Mo^{4+} заполняют $2e$-уровень и, по-видимому, d_{xy}-орбиталь рения; остается один электрон на d_{xy}-орбитали молибдена. Поскольку эта орбиталь участвует также и в связывании другим мостиком, то два d-электрона иона Mo^{4+} могут спариваться на этой орбитали. (Действительно, этот комплекс диамагнитен [9].) Поскольку $3e$-уровень остается незаполненным, наблюдаемая сильная дестабилизация N—N-связи весьма правдоподобна. По-видимому, существует еще и дополнительное влияние полярности молекулы в целом, поскольку $MoCl_4$ является очень сильным акцептором электронов.

12.3.4. Концевое или боковое связывание

Комплекс № 10 из табл. 12.2 отличается от всех прочих типом связывания молекулы азота с металлом. Главная часть этого сложного соединения показана на рис. 12.6. Это соединение получают пропусканием азота над эфирным раствором фениллития и *транс*-1,5,9-циклододекатриенникеля(0) [10а].

Из двух атомов никеля и молекулы азота по обе стороны соединения образуется по деформированному тетраэдру, (рис. 12.7, *а*). Можно считать установленным, что азот не связан концевым образом с переходным металлом; характер связывания здесь более тесный, подобный боковому связыванию алкенов или алкинов с металлами. Точно такой же тип связывания был установлен, например, для дифенилацетилена в гексакарбонилдикобальтди-

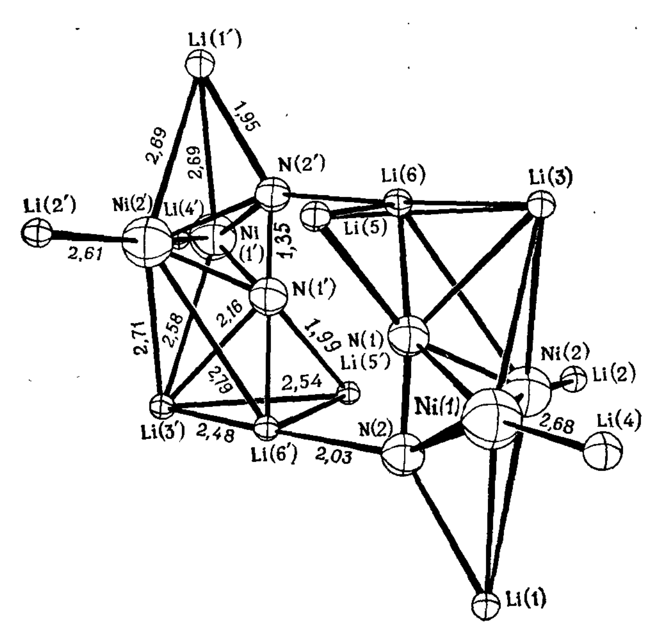


Рис. 12.6. Внутренний скелет комплекса $[(C_6H_5Li)_6Ni_2N_2\{(C_2H_5)_2O\}_2]_2$ [10б]. Фенильные группы и молекулы эфира опущены.

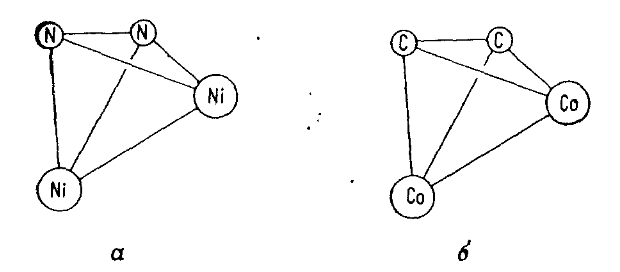


Рис. 12.7. Боковое связывание молекулы азота двумя атомами никеля в комплексе, приведенном на рис. 12.6 (*а*), а также молекулы ацетилена в гексакарбонилдикобальтовом комплексе фенилацетилена (*б*).

фенилацетилене [17] (рис. 12.7, *б*). Данный конкретный тип связывания стабилизуется для азота, по-видимому, взаимодействием молекулы с одним или несколькими атомами лития (рис. 12.6). Синтезирован также аналогичный комплекс, в котором литий частично замещен на натрий [18]. Эти два соединения вплоть до настоящего времени представляют собой единственные идентифицированные комплексы с боковым связыванием молекулы азота.

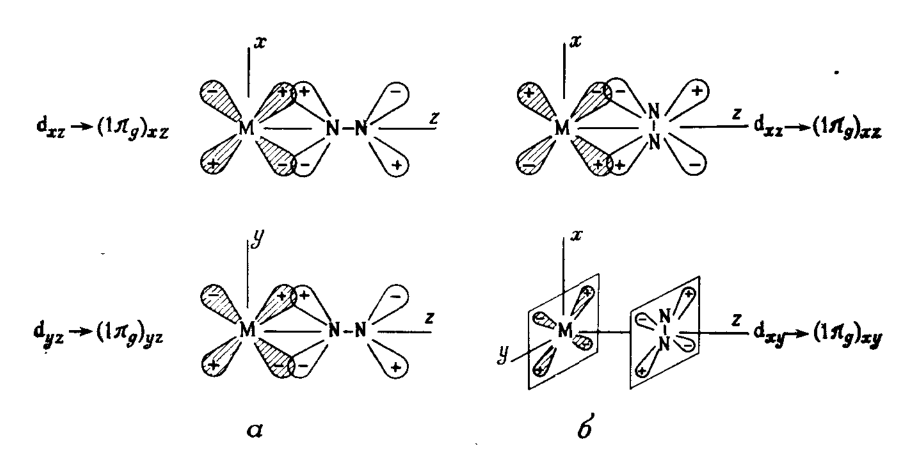


Рис. 12.8. π-Связи в комплексах переходного металла с молекулой азота *а* — концевая структура M...N≡N; *б* — боковая структура M...N≡N (боковая, N над N).

Преобладание концевого типа связывания может показаться странным вследствие того, что молекула азота может занимать те же места, что и этилен [уравнение (12.4)], и что природные ферменты — нитрогеназы — могут восстанавливать связанный боковым образом ацетилен точно так же, как и азот. Однако следует различать устойчивость комплекса и его реакционную способность. То, что концевое связывание более устойчиво, чем боковое, становится сразу понятным при качественном сравнении молекулярных орбиталей любого из этих типов связывания (рис. 12.8). В то время как при концевом связывании между металлом и молекулой азота образуются две эквивалентные π-связи, при боковом связывании возможно образование только одной такой связи. Таким образом, в соответствии с принципом максимального перекрывания можно заключить, что линейная конфигурация должна быть значительно более устойчивой.

Тем не менее более устойчивая концевая форма может находиться в растворе в равновесии с менее устойчивой (и потенциально более реакционноспособной) боковой формой связывания. В одном случае были даже получены доказательства, подтверждающие такое равновесие [19]. Для рутениевого комплекса $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ с молекулой азота $^{15}N{\equiv}^{15}N$ были выделены порознь частицы с $Ru^{14}N{\equiv}^{15}N$- и $Ru^{15}N{\equiv}^{14}N$-фрагментами, обнаруживающие хотя и небольшой, но отчетливый сдвиг (10 $см^{-1}$) максимума частоты валентных колебаний связи N—N. Интересно, что равновесие между обоими типами частиц сохраняется в течение нескольких часов.

Это, по-видимому, указывает на промежуточное образование соединения с «боковой» молекулой азота:

$$\left[(NH_3)_5Ru\cdots \begin{matrix} N \\ ||| \\ N \end{matrix}\right]^{2+}$$

По энергетическим параметрам процесса изомеризации судили о том, что координированные «боковые» частицы короткоживущие.

Интересное объяснение дестабилизации N—N-связи в линейных или перпендикулярных комплексах металлов с молекулой азота следует из расчетов [20] заселенности σ- и π-связей азота в трехцентровых фрагментах MN_2 для разных переходных металлов с линейной (концевой) и перпендикулярной (боковой) конфигурацией N_2.

Таблица 12.3

Рассчитанная заселенность σ- и π-связей N—N во фрагменте MN_2 [19]

M	M ... N ≡ N			M ... N≡N (перпендикулярно)		
	n_σ	n_π	$n_{\sigma+\pi}$	n_σ	n_π	$n_{\sigma+\pi}$
Cr	0,838	0,577	1,415	0,731	0,238	0,969
Mn	0,821	0,634	1,455	0,733	0,384	1,117
Fe	0,809	0,747	1,556	0,738	0,524	1,262
Co	0,807	0,778	1,585	0,797	0,635	1,432
Ni	0,825	0,795	1,620	0,852	0,757	1,609
Свободный N_2	*0,796*	*0,816*	*1,621*	*0,796*	*0,816*	*1,621*

Из данных табл. 12.3 следует, что общая заселенность N≡N-связи ($n_{\sigma+\pi}$) в общем случае уменьшается по сравнению с заселенностью свободной молекулы азота. Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными, свидетельствующими об ослаблении этой связи ($\nu_{N\equiv N}$-сдвиг и увеличение длины связи). Все же уменьшение заселенности связи, как полагают, должно быть значительно более выражено для перпендикулярных соединений (см. длину N—N-связи в комплексе № 10, табл. 12.2). Расчеты, приведенные в табл. 12.3, указывают также на то, что наиболее сильный эффект дестабилизации должен наблюдаться для переходных металлов левой части периодической таблицы. Комплексообразование молекулярного азота с этими металлами, по-видимому, наилучший путь для эффективной активации этой

молекулы, особенно если последняя связана сравнительно слабо и если имеется возможность перехода концевой конфигурации в боковую.

12.4. РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА

Первую стадию биологического превращения атмосферного азота в аммиак, а именно фиксацию азота на металлическом центре, удалось успешно моделировать в нескольких случаях (разд. 12.3). В то же время моделирование второй стадии — реакции восстановления молекулы азота до аммиака — дало малые результаты, если говорить о действительно каталитическом и эффективном процессе. Тем не менее координационно связанный азот восстанавливается в мягких условиях до аммиака, равно как и до промежуточного гидразина; известны также и некоторые другие реакции «инертной» молекулы азота.

12.4.1. Фиксация молекулы азота катализатором Циглера и родственными системами

Восстановление молекулы азота до двух нитрид-анионов под действием сильных металлорганических восстанавливающих агентов и в присутствии соединений некоторых переходных металлов было открыто в 1964 г. Вольпиным и Шуром [21], а затем исследовано в целом ряде работ [22]. Эти реакции протекают при комнатной (или даже ниже) температуре, при давлении азота в пределах 1—150 атм. Поскольку для реакции требуется большой избыток металлорганической компоненты (алкилалюминий, реактив Гриньяра, нафталид щелочного металла), то приходится использовать органические растворители. В большинстве случаев азот восстанавливается до нитрида, который остается в сфере переходного металла; затем гидролизом получают NH_3 (соотношение $NH_3 : M$, как правило, $\leqslant 2$; M — переходный металл).

Полагают, что восстановление азота идет под влиянием образующихся *in situ* частиц восстановленного переходного металла, которые отдают свои электроны координационно-связанной молекуле азота. По крайней мере для одного случая это было подтверждено экспериментально [22в, 23]. В случае фиксирующей N_2 системы, приготовленной из галогенидов переходного металла и нафталида лития (LiNp), одна молекула азота (на атом переходного металла) координируется и затем при подходящих условиях реакции восстанавливается. Для системы VCl_3—LiNp при помощи ЭПР-измерений было показано, что металл восстанавливается до нулевого состояния (и ниже). В случае трех восстанавливающих эквивалентов ($Li : V = 3$) наблюдают сигнал, характерный для сэндвичевого комплекса

бис(нафталин)ванадий(0), а при более высоких соотношениях Li : V появляется другой сигнал, приписываемый образованию V(—II)-частиц. В случае системы $CrCl_3$—LiNp по мере увеличения соотношения Li : Cr сначала появляется ЭПР-сигнал, характерный для бис(нафталин)хрома(I), а затем и сигналы бис(нафталин)хрома(—I) и бис(нафталин)хрома(—III) [24]. И только при соотношении Li : M $\gg$ 6 по ЭПР -сигналу можно обнаружить свободный нафталид лития. Следовательно, дальнейший перенос электрона происходит от LiNp к M(0); при этом образуются отрицательно заряженные частицы M(—x), удерживаемые в растворе нафталиновыми лигандами. Поскольку в конкретном случае VCl_3 полное восстановление одной молекулы азота (на один ванадиевый центр) было достигнуто при соотношении Li : V $\gg$ 6, то было сделано предположение, что V(—III)-частицы способны передавать азоту необходимые шесть электронов с образованием V^{3+}.

Одним из недостатков рассматриваемой реакции является то, что азот очень прочно соединяется с переходным металлом в виде нитрида. Единственным методом, найденным до сих пор для отделения восстановленного азота от металла, является гидролиз (или алкоголиз). И все же ван Тамелену и сотр. [25] удалось провести такую реакцию в цикле фиксация — восстановление — алкоголиз. В качестве фиксирующей и восстанавливающей системы была использована комбинация тетраизопропоксититан—нафталид натрия в тетрагидрофуране. Образующийся нитрид превращается в аммиак добавлением точного количества изопропилового спирта; таким образом его отделяют от металла. Эта необычная комбинация регенерируется путем введения свежей порции нафталида натрия (или просто натрия, поскольку в системе имеется достаточно нафталина). За пять таких циклов можно превратить до 1,7 молекулы азота в аммиак на одном титановом центре (при нормальном давлении).

Вольпин и сотр. [26] удаляли нитридный лиганд от переходного металла, освобождая его для дальнейшей фиксации азота. В качестве восстановителя они использовали комбинацию из алюминия и бромида алюминия, хорошо известную по синтезу Фишера—Хафнера ароматических комплексов переходных металлов [27]. При использовании такой комбинации вместе с солями типа $TiCl_4$ или $CrCl_3$ было найдено, что 100 молекул азота на один атом переходного металла можно восстановить до нитрид-иона в присутствии большого избытка алюминия и кислоты Льюиса (Ti : Al : $AlBr_3$ в соотношении 1 : 600 : 1000 в течение 30 ч при 130°C и 100 атм азота восстанавливают 142 молекулы азота на один атом титана). Полагают, что азот связан в виде нитрид-иона с алюминием и что после гидролиза он освобождается в виде аммиака.

Тот факт, что восстановление проходит обычно через образование нитрида (для большинства случаев использования сильных

металлорганических восстанавливающих агентов), вовсе не удивителен, если учесть, что раскрытие первой связи в молекуле азота требует 527 кДж·моль$^{-1}$, следующей — 260 кДж·моль$^{-1}$ и последней — только 159 кДж·моль$^{-1}$ (табл. 12.1). Шилов и сотр. [28], однако, после гидролиза при —50°С нашли небольшие количества гидразина в системе $[P(C_6H_5)_3]_2$—$FeCl_3$—*изо*-C_3H_7MgCl—N_2—эфир.

12.4.2. Реакции с кислотами Льюиса

В устойчивых комплексах концевая молекула азота подвергается значительной поляризации, что в свою очередь дает высокую интенсивность поглощения в области N—N-валентных колебаний (табл. 12.2). Факт поляризации подтверждается также и данными ЭСХА-спектров для комплексов с молекулярным азотом. Спектры *транс*-$RuCl(N_2)(AsR_3)_2$ [29] и $ReCl(N_2)(diphos)_2$ [30] имеют по два пика (расстояние в 1,6 и 2,0 эВ соответственно). Это отличие в энергии связывания 1*s*-электронов относят за счет разницы зарядов на двух атомах азота (примерно от 0,3 до 0,4 электрона), причем концевой атом имеет более высокий отрицательный заряд [38].

Координированная молекула азота в целом несет отрицательный заряд, который в некоторых случаях вполне сравним с зарядом хлор-лиганда. Моноядерные комплексы азота должны поэтому реагировать как основания Льюиса; это и наблюдали для комплексов с низкими частотами N—N-валентных колебаний [39]. Установлено, что концевой азот в рениевом комплексе *транс*-$ReCl(N_2)L_4$, где L — $P(CH_3)_2(C_6H_5)$ (ν_{N_2} = 1925 см$^{-1}$), один из наиболее основных азотов; он способен присоединять ряд кислот Льюиса, таких, как $TiCl_3$(ТГФ)$_2$, $CrCl_3$(ТГФ)$_3$, $MoCl_4$, $Al(C_2H_5)_3$, $TaCl_5$, $NbCl_5$ и т. п. в соответствии со схемой

$$ReCl(N_2)L_4 + CrCl_3(\text{ТГФ})_3 \rightarrow L_4(Cl)Re\text{-}N_2\text{-}CrCl_3(\text{ТГФ})_2 + \text{ТГФ}. \quad (12.7)$$

По этому же принципу был получен трехъядерный комплекс, представленный на рис. 12.3 [9].

12.4.3. Протонирование N_2 в комплексах переходный металл—молекула азота

Для большинства выделенных комплексов с молекулярным азотом попытки протонировать N_2 (например, с HCl или HBF_4) приводили к вытеснению азота из комплекса или к протонированию металла. Чатт и его группа [39], однако, показали, что комплекс вольфрама(0), содержащий две молекулы азота и четыре молекулы $P(CH_3)_2(C_6H_5)$ = L, может взаимодействовать в метаноле при комнатной температуре с H_2SO_4 с образованием аммиака

$$W(N_2)_2L_4 \xrightarrow[CH_3OH]{H_2SO_4} N_2 + 2NH_3 + W^{6+}\text{-частицы} \qquad (12.8)$$

По крайней мере 90% исходного комплекса реагирует в соответствии с уравнением (12.8). По всей видимости, один азотный лиганд выделяется, а второй восстанавливается. Полагают, что металл предоставляет шесть электронов, необходимых для реакции восстановления.

В этой интересной реакции процесс восстановления, ранее наблюдаемый для циглеровских систем (разд. 12.4.1), четко делится на две стадии. Исходный W(0)-комплекс получают, восстанавливая WCl_4L_2 реактивом Гриньяра в ТГФ в присутствии небольшого избытка фосфина (L) при атмосферном давлении водорода и при комнатной температуре. Комплекс выделяют и действуют на него H_2SO_4 по уравнению (12.8). Весьма интересно было бы замкнуть цикл, восстановив снова частицы W^{6+}, например, электролитически, до W(0).

Для других W(0)- и Mo(0)-комплексов, также содержащих две молекулы азота, но только уже с двумя ди-*трет*-фосфиновыми молекулами (diphos=$(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$) вместо четырех лигандов, протонирование останавливается на промежуточной стадии, давая N_2H_2-лиганд [39]:

$$Mo(N_2)_2(\text{diphos})_2 \xrightarrow{HCl} MoCl_2(N_2H_2)(\text{diphos})_2 + N_2$$

Был получен набор комплексов с разными фосфинами и галогенидами. Один из галогенид-ионов в таких гептакоординированных комплексах Mo может быть замещен на некоординирующие ионы, например $[B(C_6H_5)_4]^-$, в результате чего образуются гексакоординированные комплексы типа $[MoCl(N_2H_2)(\text{diphos})_2][B(C_6H_5)_4]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что N_2H_2-лиганд формально имеет структуру гидразидного лиганда (тип I) в гептакоординированном комплексе; в гексакоординированном комплексе более вероятна диазеновая структура (тип II):

$$\mathbf{M{=}N{-}NH_2} \qquad\qquad \mathbf{M\cdots N{<}^{H}_{NH}}$$

I II

О подобной реакции сообщали Беркау и сотр. [31] для комплекса циркония с молекулой азота, приведенного на рис. 12.4, который они получали восстановлением $[\eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5]_2ZrCl_2$ амальгамой натрия в атмосфере азота. Обработка двухъядерного азотного комплекса избытком HCl при —80°C в толуоле дает после нагревания до комнатной температуры смесь N_2, H_2 и $N_2H_4\cdot 2HCl$. Уравнение (12.9) рассматривается как основной путь реакции, в процессе ко-

торого четыре восстанавливающих эквивалента идут на восстановление одной из трех молекул азота димерного комплекса до N_2H_4:

$$\{[(C_5(CH_3)_5]_2Zr(N_2)\}_2N_2 + 6HCl \rightarrow 2[C_5(CH_3)_5]_2ZrCl_2 + 2N_2 + N_2H_4 \cdot 2HCl \quad (12.9)$$

Вопреки имевшимся ранее данным [32], считают, что $[\eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5]_2TiCl_2$ реагирует аналогично циркониевому комплексу [7]. По-видимому, не только мостиковая молекула азота участвует в восстановлении. Это доказано посредством получения исходного комплекса с $^{15}N_2$ и последующего замещения двух концевых азотных лигандов (более лабильных) на $^{14}N_2$. После разложения наблюдали, что и молекула азота, и гидразин содержали ^{14}N-атомы. Приведенные факты свидетельствуют о том, что $[C_5(CH_3)_5]_2 \times \times Zr(N_2H_4)_2$ образуется путем протонирования одного из концевых азотов, потери другого концевого азота и перестройки молекулы после раскрытия мостика.

12.4.4. Ацилирование и алкилирование молекулы азота в комплексах

Дальнейшие исследования привели к открытию реакции стабильных комплексов с молекулярным азотом с хлорангидридами органических кислот, приводящей к образованию органических соединений, содержащих азот; о ней сообщили Чатт и сотр. [33а]. Они использовали опять-таки комплекс W(0) с двумя молекулами азота

$$W(N_2)_2(diphos)_2 + CH_3COCl + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow WCl_2[N_2H(COCH_3)](diphos)_2 + N_2$$

Чатт и сотрудники полагают, что следы влаги дают HCl, необходимый для стехиометрии реакции. Под действием триэтиламина можно удалить HCl из комплекса, что приведет к образованию $WCl(diphos)_2(N_2COR)$. Предложена структура для образующегося ацилазо-лиганда

W–N=N–C(R)=O→W (цикл: W, N=N, C–R, O=C, O→W)

Простые алкилгалогениды, хотя и чрезвычайно медленно, но тоже реагируют с координированным азотом в комплексах W(0) и Mo(0) с двумя молекулами азота. Почти одновременно Чатт и сотр. [39] и Дей и сотр. [34] показали, что облучение (366 нм) ускоряет реакцию. Обе группы исследователей выделили комплексы, содержащие диазенидо-лиганд: $WBr(N_2CH_3)(diphos)_2$ [39] или $MoI(N_2C_6H_{11})(diphos)_2$ [34].

Рентгеноструктурным анализом была установлена близкая к линейной структура M—N—N и углы N-N-C, равные 120° и 142° соответственно. Облучение вольфрамового комплекса в присутствии ТГФ и метилбромида приводит к взаимодействию ТГФ с молекулой азота, причем эфирное кольцо раскрывается и образуется ω-диазобутанол [33б]

$$MBr\{N{-}N{=}CH(CH_2)_3OH\}[(diphos)_2]\,Br$$

Полагают, что молекула координированного азота участвует в радикальном процессе [33 в].

12.4.5. Моделирование нитрогеназы

Фиксирующие азот и (или) восстанавливающие системы, описываемые в предыдущих разделах, нельзя считать моделями природного фермента нитрогеназы хотя бы уже потому, что окружение координационного центра является небиологическим. В большинстве случаев используют органические растворители, и лиганды (как, например, фосфины) совершенно не соответствуют природным.

За последнее время достигнут значительный успех в выделении и анализе фермента нитрогеназы, отвечающего за биологическую фиксацию молекулы азота [35]. Сам фермент можно разделить на два белка: высокомолекулярную компоненту, содержащую один (менее вероятно, два) атом молибдена и примерно 15 атомов железа на один атом Mo; низкомолекулярную компоненту, содержащую два атома железа и два иона «лабильного» сульфида. Фермент обнаруживает максимальную активность *in vitro* при смешивании обоих белков в эквимолярных количествах. При этом необходим донор электронов типа ферредоксина или дитионата натрия. Выделенный белок может восстанавливать субстрат (азот, ацетилен), но только в присутствии АТФ (аденозинтрифосфата).

Шраузер [40] пытался копировать природную нитрогеназу настолько, насколько это возможно. Его модель нитрогеназы состоит из молибдата щелочного металла как источника молибдена; соли комплексного аниона $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ (модель ферредоксина) [36]) как источника железа; $Na_2S_2O_4$ как восстанавливающего агента и L-(+)-цистеина как серусодержащего лиганда; все это в щелочной среде (pH 7—10). Такая система моделирует большинство реакций, которые способна катализировать *in vitro* выделенная природная нитрогеназа, но только с 0,001—1%-ной активностью (при сравнимых концентрациях Mo). Активная форма молибдена, как полагают, соответствует приведенной ниже (так называемый [Mo-красный]). Здесь же показан и железосодержащий анион квазикубической структуры типа природного ферредоксина:

Мо(красный) Анион

Молекула азота восстанавливается на такой системе до аммиака; как и в случае природной нитрогеназы, общая схема процесса выглядит так:

$$N_2 + 8e + 8H^+ \rightarrow 2NH_3 + H_2 \qquad (12.10)$$

Fe-компонента дает электроны Мо-красному, который передает их N_2, а восстанавливающий агент компенсирует эти электроны железу; роль АТФ еще неясна. Нитрогеназа, равно как и ее модель, восстанавливает ацетилен до этилена. В роли возможного промежуточного продукта при восстановлении N_2 предполагается диимин. Шраузер [40] получил диимин *in situ* (из солей азодикарбоновой кислоты) в присутствии модели нитрогеназы и нашел, что он не восстанавливается, а разлагается:

$$3N_2H_2 \rightarrow 2N_2 + H_2 + N_2H_4 \qquad (12.11)$$

Судя по присутствию водорода в продуктах реакции молекулярного азота с модельной системой и с нитрогеназой [уравнение (12.10)], можно заключить, что промежуточным продуктом может быть диимин, который далее не восстанавливается. Вместо этого он разлагается по уравнению (12.11), а образующийся гидразин восстанавливается самой нитрогеназой. Итак, предполагают, что восстановление молекулы азота нитрогеназой (или ее моделью) проходит в соответствии с общим уравнением

$$2N_2 \xrightarrow{6e,\,6H^+} 3N_2H_2$$

$$3N_2H_2 \rightarrow N_2H_4 + 2N_2 + H_2$$

$$2NH_3 \xleftarrow{2e,\,2H^+} N_2H_4$$

12.5. ПЕРСПЕКТИВЫ ОБЛАСТИ

По всей вероятности, молекула азота потеряла уже такое свое отличительное свойство, как инертность, и следует ожидать, что число новых стабильных комплексов с молекулой N_2 будет посто-

янно возрастать. В настоящее время уже научились восстанавливать молекулу азота до нитрид-иона в сравнительно мягких условиях. Однако, учитывая современные цены на аммиак, вряд ли можно ожидать конкуренции со стороны указанных процессов промышленному производству аммиака. И все-таки производство аммиака — это только одна из отраслей химии азота, к которой относится также и производство аминов, амидов, нитрилов и других азотсодержащих соединений. Возможности химии азота сильно расширяются именно благодаря прогрессу, достигнутому в течение последних 10—20 лет в гомогенном катализе комплексами переходных металлов вообще и в активации молекулы азота в частности.

Несколько определенных проблем все еще остаются и в самой фиксации молекулярного азота; одна из них — это изменение степени окисления переходного металла в процессе восстановления азота, связанного в комплекс. Несмотря на то что в разд. 12.4.1 и 12.4.3 говорилось, что один металлический центр может предоставить шесть электронов, все же хорошо известно, что в реакциях с переносом электронов вероятность одновременного переноса сразу нескольких электронов весьма невелика [37]. Правда, при восстановлении металлическим кластером (например, димером) эта трудность частично преодолевается. Так, в случае двухъядерного комплекса трех молекул азота с цирконием (рис. 12.4) необходимо только два переноса электрона на каждый атом металла. Вообще, промежуточное образование кластеров нельзя исключить и для других случаев восстановления молекулы азота. Если ввести во взаимодействие с молекулярным азотом хорошо описанный конкретный комплекс и даже записать стехиометрическое уравнение, все же остается неизвестным точное строение всех образующихся промежуточных продуктов. Последующие кинетические исследования этих интереснейших реакций помогут пролить свет на указанную проблему.

Другая нерешенная проблема — это вопрос о способе присоединения азота к активному центру. Хотя большинство изолированных комплексов такого рода имеет структуру с концевым азотом, все же авторы многих работ постоянно приходят к выводу, что для активации металлического центра необходимо боковое присоединение молекулы азота. И наконец, есть еще трудно выполнимая задача — это превращение стехиометрических реакций, рассматриваемых в последних разделах, в высокоэффективные каталитические процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бородько Ю. Г.*, *Шилов А. Е.*, Усп. хим., 38, 761 (1969).
2. *Cotton F. A.*, *Wilkinson G.*, Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publ., 1966.

3. *Pauling L.*, Tetrahedron, **17**, 229 (1961).
4. *Pitzer K. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2140 (1948).
5. *Allen A. D.*, *Senoff C. V.*, Chem. Commun., **1965**, 621.
6. *Шилов А. Е.*, *Шилова А. К.*, *Бородько Ю. Г.*, Кинетика и катализ, **7**, 768 (1966).
7. *Bercaw J. E.*, private communication.
8. *Sanner R. D.*, *Manriquez J. M.*, *Marsh R. E.*, *Bercaw J. E.*, J. Amer. Chem. Soc., in press.
9. *Cradwick P. D.*, *Chatt J.*, *Crabtree R. H.*, *Richards R. L.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1975**, 351.
10. a) *Jonas K.*, Angew. Chem. Internat. Edit. **12**, 997 (1973); б) *Krüger C.*, *Tsay Y.-H.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **12**, 998 (1973).
11. a) *Davis B. R.*, *Ibers J. A.*, Inorg. Chem., **9**, 2768 (1970); б) *Kine N. E.*, *Ibers J. A.*, Acta Crystallogr., **B25**, 168 (1969); в) *Davis B. R.*, *Payne N. C.*, *Ibers J. A.*, Inorg. Chem., **8**, 2719 (1969).
12. *Yamamoto A.*, *Kitazume S.*, *Ikeda S.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1089 (1968).
13. *Harrison D. F.*, *Weissenberger E.*, *Taube H.*, Science (Washington), **159**, 320 (1968).
14. *Jolly P. W.*, *Jonas K.*, *Krüger C.*, *Tsay Y.-H.*, J. Organometal. Chem., **33**, 109 (1971).
15. *Bell B.*, *Chatt J.*, *Leigh G. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1970**, 842.
16. *Sahni R. C.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 1246 (1953).
17. *Sly W. G.*, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 18 (1959).
18. *Jonas K.*, *Brauer D. J.*, *Krüger C.*, *Roberts P. J.*, *Tsay Y.-H.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 74 (1976).
19. *Armor J. N.*, *Taube H.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 2560 (1970).
20. *Yatsimirskii K. B.*, Pure Appl. Chem., **27**, 251 (1971).
21. *Volpin M. E.*, *Shur V. B.*, Nature, **209**, 1236 (1966).
22. a) *Murray R.*, *Smith D. C.*, Coord. Chem. Rev., **3**, 429 (1968); б) *Бородько Ю. Г.*, *Шилов А. Е.*, Усп. хим., 38, **355** (1969); в) *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, Angew. Chem. Internat. Edit., **8**, 650 (1969).
23. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, Angew. Chem., Internat. Edit., **6**, 873 (1967).
24. *Henrici-Olivé G.*, *Olivé S.*, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 4831 (1970).
25. a) *van Tamelen E. E.*, *Boche G.*, *Greeley R. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1677 (1968); б) *van Tamelen E. E.*, *Fechter R. B.*, *Schneller S. W.*, *Boche G.*, *Greeley R. H.*, *Akermark B.*, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1551 (1969).
26. *Volpin M. E.*, *Ilatovskaya M. A.*, *Kosyakova L. V.*, *Shur V. B.*, Chem. Commun., **1968**, 1074.
27. *Fischer E. O.*, *Hafner W.*, Z. Naturforsch, **10b**, 665 (1955).
28. *Borodko Yu. G.*, *Broitman M. O.*, *Kachapina L. M.*, *Shilov A. E.*, *Ukhin L. Yu.*, Chem. Commun. **1971**, 1185.
29. *Finn P.*, *Jolly W. L.*, Inorg. Chem., **11**, 1434 (1972).
30. *Leigh G. J.*, *Murrell J. N.*, *Bremser W.*, *Proctor W. G.*, Chem. Commun., **1970**, 1661.
31. *Manriquez J. M.*, *Bercaw J. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 6229 (1974).
32. *Bercaw J. E.*, *Rosenberg E.*, *Roberts J. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 612 (1974).
33. a) *Chatt J.*, *Heath G. A.*, *Leigh G. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1972**, 444; б) *Bevan P. C.*, *Chatt J.*, *Head R. A.*, *Hitchcock P. B.*, *Leigh G. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1976**, 509; в) *Chatt J.*, private communication.
34. *Day V. W.*, *George T. A.*, *Iske S. D. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 4127 (1975).
35. *Hardy R. W. F.*, *Burns R. C.*, *Parshall G. W.*, Advan. Chem. Ser., **100**, 219 (1971).
36. *Averill B. A.*, *Herskovitz T.*, *Holm R. H.*, *Ibers J. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 3523 (1973).
37. *Thomson A. J.*, Nature, **253**, 7 (1975).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

38. *Sellman D.*, Dinitrogen-Transition Metal Complexes: Synthesis, Properties and Significance. Angew. Chem. Internat. Edit., **13**, 639 (1974).
39. *Chatt J.*, The Reactions of Dinitrogen in its Mononuclear Complexes, J. Organometal. Chem., **100**, 17 (1975).
40. *Schrauzer G. N.*, Non Enzymatic Simulation of Nitrogenase and the Mechanism of Biological Nitrogen Fixation. Angew. Chem. Internat. Edit., **14**, 514 (1975).
41. *Шилов А. Е.*, Фиксация азота растворимыми комплексами переходных металлов, Усп. хим., **43**, 863 (1974).
42. *Shilov A. E.*, in «Biological Aspects of Inorganic Chemistry», Ed. D. Dolphin, J. Wiley & Sons, 1977, p. 197.
43. *Шилов А. Е.* Журнал ВХО им. Менделеева, **22**, 521, 1977.
44. *Берсукер И. Б.* Теор. и экспер. химия, **14**, 3, 1978.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Содержание

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечаиия о содержаиии кииги, ее оформлеиии, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2.

Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ

КООРДИНАЦИЯ И КАТАЛИЗ

Ст. научный редактор Г. М. Мануйлова
Мл. научный редактор Г. В. Смирнова
Художник Ю. С. Урманчеев
Художественный редактор Г. В. Шотина
Технический редактор И. М. Кренделева
Корректор К. Л. Водяницкая

ИВ № 1630

Сдано в набор 07. 05. 79. Подписано к печати 01. 11. 79. Формат $60\times90^1/_{16}$ Бумага кн. журнальная Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 13,25 бум. л. Усл. печ. л. 26,50 Уч.-изд. л. 26,11 Изд. № 3/0154.
Тираж 3.000 экз. Зак. 343. Цена 4 р. 20 к.

Издательство «Мир»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

Г. ХЕНРИЦИ-ОЛИВЭ́
С. ОЛИВЭ́

КООРДИНАЦИЯ И КАТАЛИЗ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
·МИР·